ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUIN 1906,

PRÉSIDÉE PAR M. H. POINCARÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le tome CXLI des *Comptes rendus* (deuxième semestre 1905) est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique et des azotates par les éléments, à la température ordinaire.* Note de M. **Berthelot**.

J'ai entrepris de nouvelles recherches sur la synthèse de l'acide azotique par les éléments, à la température ordinaire, sous l'influence de l'effluve électrique. J'ai reconnu que cette synthèse peut être effectuée d'une façon directe et intégrale, dans des conditions que j'ai découvertes et que je vais décrire, et cela sans complications ni formations secondaires. Ces résultats distinguent les expériences que je vais décrire des réactions connues : opérées avec l'étincelle électrique (ou avec l'arc) dans l'expérience classique de Cavendish; aussi bien dans l'oxydation partielle de l'azote, au cours des combustions simultanées du carbone, du soufre, de l'hydrogène et autres corps inflammables [1]; ou bien encore, dans les essais exécutés jusqu'ici par différentes autres voies, telles que la nitrification naturelle,

---

[1] Voir entr'autres mes expériences. *Annales de Chimie et de physique*, 7e série, t. XXI, p. 145-202.

accomplie avec le concours préalable des agents microbiens fixateurs d'azote [1].

Je vais résumer mes études sur la formation de l'acide azotique par l'azote et l'oxygène, à la température ordinaire : en en fixant les proportions relatives, en présence de l'eau ou des alcalis, et en déterminant les limites de la combinaison et sa vitesse, suivant l'état de condensation de la matière, c'est-à-dire suivant la pression des systèmes gazeux. Je terminerai par des considérations thermochimiques, destinées à comparer la méthode actuelle de synthèse avec les autres méthodes, fondées sur l'emploi de l'étincelle, ou des combustions simultanées.

I. Méthode.

J'opère au moyen des appareils que j'ai imaginés pour faire agir l'effluve soit sur un courant gazeux, soit sur un volume déterminé de gaz renfermé dans un vase de verre scellé, en présence de l'eau ou d'une solution étendue de potasse. Dans plusieurs cas, ce vase a été relié à un tube vertical capillaire, immergé dans une cuve à mercure : de façon à pouvoir suivre la marche des pressions, et par conséquent la marche de la combinaison à volume constant, accomplie au cours d'intervalles de temps successifs. Le vase était entouré d'eau, définissant approximativement la température des gaz, maintenue à peu près constante, depuis 8° jusqu'à 80°, dans différentes expériences.

Au cours de tous mes essais, il se forme uniquement, ou à peu près, de l'acide azotique hydraté, d'après la formule exacte

$$Az^2 + O^5 + H^2O + Aq = 2\ AzO^3H \text{ étendu ;}$$

cet acide demeurant libre, ou combiné à la potasse.

La réaction, à chaque instant, s'effectue suivant cette formule ; quel que soit l'excès relatif de l'azote, sans qu'il se forme ni acide azoteux bien sensible, ni ammoniaque.

De même, avec un excès d'oxygène.

Dans tous les cas, elle s'accomplit jusqu'à épuisement de celui des deux gaz qui se trouve en excès.

Ces résultats ont été constatés à l'aide de mesures effectuées par les analyses suivantes :

---

(1) *Chimie végétale et agricole*, t. I, livre Ier, p. 14 et 15 et p. 398.

1° Mesure exacte des volumes d'oxygène et d'azote disparus ;

2° Mesure du titre acide des solutions aqueuses, ou du titre alcalin des solutions potassiques ;

3° Mesure du volume de bioxyde d'azote gazeux, régénéré ensuite de l'azotate.

Dans la plupart des expériences, les trois ordres de mesures ont été exécutés sur le même échantillon et ont été concordantes. En outre, on a toujours vérifié avec précision la dose ou l'absence sensible de l'acide azoteux et l'absence de l'ammoniaque.

L'effluve était produite à l'aide d'une bobine d'induction à décharges alternatives, alimentée par un courant de 12 volts et 6 ampères, intensité moyenne (courant primaire). La longueur des étincelles explosives entre les pôles était limitée à 20^{mm}. Mais on avait soin de régler l'interrupteur vibrant, de façon à ne produire à l'intérieur des gaz du vase à effluves, ni étincelles, ni pluie de feu. J'ai opéré tantôt sans condensateur, tantôt avec condensateur. Jamais la vapeur nitreuse n'a apparu, même temporairement. La réaction opérée sur un volume limité de gaz avait en général atteint sensiblement sa limite au bout de 6 à 8 heures.

II. Expériences. Réaction totale. Proportions relatives.

J'ai opéré à la température ordinaire, en faisant varier les proportions relatives, c'est-à-dire en employant l'azote et l'oxygène, d'abord suivant les rapports théoriques de 2 volumes à 5 volumes : $Az^2 + O^5$;
puis suivant les rapports de 2 volumes à un seul : $Az^2 + O$;
enfin suivant les rapports de l'air atmosphérique : $79^{vol},2$ azote + $20^{vol},8$ oxygène, rapports voisins de $Az^4 + O$.

La vapeur d'eau, présente au cours de mes expériences, était toujours er proportion équivalente fort inférieure à celles de l'azote et de l'oxygène, lorsque j'ai opéré à la température ordinaire ; si ce n'est vers la fin du phénomène. En effet, au début, vers 8°, le volume de la vapeur d'eau ne représente guère que le centième des volumes réunis des deux gaz, sous la pression normale, tandis que vers la fin elle peut en constituer la presque totalité, lorsqu'on opère à volume constant, en partant de $Az^2 + O^5$.

Cependant, en raison de la lenteur de la réaction, la vapeur d'eau qu'elle absorbe est sans cesse reformée aux dépens de l'eau liquide placée au fond des tubes (1), et elle est régénérée assez rapidement, de façon à se

(1) L'eau liquide introduite dans l'appareil ne doit jamais atteindre, même au début, une

trouver toujours en excès suffisant pour la production continue de l'acide azotique; ainsi que le prouve l'absence perpétuelle de la vapeur nitreuse.

On a opéré d'abord par circulation, puis sur un volume de gaz limité, contenu dans un appareil complètement clos.

Première partie. — Circulation.

(1) *Air atmosphérique.* — J'ai fait circuler lentement un courant d'air dans mon appareil à ozone [1], à raison d'un demi-litre par heure, vers 10°, pendant 8h. Je donnerai comme indication les doses d'acide azotique formé; ces doses étant évidemment subordonnées au volume du gaz contenu dans l'espace annulaire compris entre les deux cylindres de verre concentriques, à la distance de ces deux cylindres, et à la tension (variable) de l'électricité fournie à l'effluve par la bobine d'induction.

On a dosé, d'une part, l'acide condensé dans l'eau, au fond du cylindre enveloppant, et d'autre part, l'acide vaporisé et entraîné au dehors par l'excès des gaz non combinés, barbotant dans une autre proportion d'eau.

On a constaté ainsi, dans le liquide intérieur: AzO^3H =	$0^{gr},152$
Dans le liquide extérieur	$0^{gr},002$
Total.	$0^{gr},154$

Ce qui répond en moyenne, pour la durée d'une heure, à $0^{gr},0192$, correspondant à $3^{cc},6$ d'azote et $12^{cc},6$ d'oxygène, empruntés à un demi-litre d'air.

On voit en outre que la tension de vapeur propre de l'acide (hydraté) est très faible.

Ni acide azoteux, ni ammoniaque.

(2) Même expérience, avec le même appareil; à cela près que l'on y avait introduit une solution étendue de potasse, au lieu d'eau. On a fait passer 5 litres d'air, en 8h. A la fin on a obtenu : $0^{gr},202$ d'acide azotique AzO^3H (neutralisé par la potasse); toujours sans acide azoteux, ni ammoniaque.

Or, dans ces conditions, s'il y avait eu de l'acide azoteux, ou du gaz hypoazotique, même temporairement, il aurait du se former, d'après les expériences de Gay-Lussac et les miennes, de l'azotite, au contact de la

---

hauteur suffisante pour établir la conductibilité électrique entre les parois de verre des deux tubes concentriques, entre lesquelles se produit l'effluve.

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 166.

potasse ; l'acide azoteux étant soustrait soudain au mélange gazeux, avant qu'il ait eu le temps d'être suroxydé.

La dose d'acide azotique formé par heure, au cours de cet essai fait avec le concours de la potasse, était de $0^{gr},0252$; soit $0^{gr},0050$ par litre d'air employé : chiffre concordant avec celui de l'acide formé avec le concours de l'eau pure ($0^{gr},0048$). L'alcali n'avait donc exercé aucune action accélératrice sensible sur la combinaison des deux gaz, dans ces conditions.

Ajoutons d'ailleurs que le poids de l'oxygène contenu dans un litre d'air employé était $0^{gr},027$, et celui de l'oxygène changé en acide azotique $0^{gr},00375$. Ces chiffres répondent à un rendement de 14 p. 100, constaté en présence d'un excès d'oxygène et d'un excès d'azote non combinés.

On va montrer que ce rendement peut devenir total, tant pour l'oxygène que pour l'azote, lorsque l'on prolonge la réaction sur un volume d'air limité.

(3) Mais avant d'aborder ce sujet, j'ai recherché si la formation de l'acide azotique, sous l'influence de l'effluve, exigeait les hautes tensions développées avec la bobine d'induction, mise en jeu dans les conditions précédentes. Or, en opérant avec le courant alternatif du secteur, c'est-à-dire sous une tension d'une centaine de volts, avec les mêmes appareils et avec la même épaisseur de gaz dans l'espace annulaire qui sépare les deux tubes concentriques, 4 litres d'air humide, circulant pendant 8^h, n'ont fourni aucune trace d'acide azotique.

Dans un appareil clos, en opérant en vase scellé sur un volume limité d'une trentaine de centimètres cubes, pendant 18^h, le résultat a été également négatif avec le courant du secteur (105 volts) (1).

SECONDE PARTIE. — **Expériences faites sur un volume constant de gaz, en vases clos et scellés à la lampe. Limite de la combinaison.**

On a fait varier les proportions relatives des deux gaz, ainsi qu'il a été dit plus haut :

(4) Mélange en proportion théorique : $Az^2 + O^5$; en présence de l'eau (2).

---

(1) En réduisaut l'épaisseur de la couche gazeuze, il pourrait en être autrement. Dans tous les cas, les décharges disruptives, sous forme d'étincelle ou de pluie de feu, ont toujours été évitées.

(2) Voir mes appareils, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 466, 464, 457 (1857.) Un manomètre capillaire était ajouté à ces appareils.

Capacité du vase : 23^{cm^3}. $t = 13°$. Pression intérieure initiale, $0^m,50$ (de mercure). Après 6^h d'effluve, pression $0^m,07$. Le vase renfermait encore de l'oxygène et de l'azote.

Poids du gaz absorbé ($Az^2 + O^5$) : $0^{gr},016$ d'après les volumes ; 0,015 d'après le titre acide. Réaction presque totale.

(5) Même mélange, en présence d'une solution étendue de potasse. Volume inititial du gaz réduit : $64^{cm^3},6$. Pression intérieure initiale : $0^m,764$. $t = 8°,5$. Durée, 14^h. Pression finale, $0^m,09$.

Gaz absorbé, $O = 0^{gr},042$, $Az = 0^{gr},0171$; ce qui répond à $AzO^3H = 0^{gr},096$. D'après le titre acide, 0,092.

Autre expérience sur $24^{cm^3},5$. Gaz initial. On a obtenu $AzO^3H = 0^{gr},038$ d'après les volumes absorbés. D'après le volume AzO régénéré, 0,037. Ni AzH^3, ni AzO^2H.

(6) Même mélange, à 80°. Autre vase. Pression initiale des gaz froids, $0^m,50$. AzO^3H formé : d'après les volumes gazeux, $0^{gr},010$; d'après le titre acide, 0,0108.

(7) Mélange de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène, $Az^2 + O$, en présence de l'eau. Pression initiale, $0^m,77$. $t = 8°$. Durée : 6^h. Volume initial réduit, $53^{cm^3},6$. Volume final du gaz réduit, $28^{cm^3},4$.

Diminution : $25^{cm^3},2$, formés de $17^{cm^3},9$ oxygène et $7^{cm^3},2$ azote (mesures). Rapport 5 : 2, Tout l'oxygène a disparu. Ni AzH^3, ni AzO^2H.

(7 *bis*) Résultat semblable, avec le même mélange, en présence de la potasse.

(8) Même mélange. Pression atmosphérique initiale.

Volume initial réduit, $71^{cm^3},3$. Volume final, $38^{cm^3},3$. Durée 8^h. Diminution : 33^{cm^3}. Tout l'oxygène a disparu, soit $O = 23^{cm^3},8$ et $Az = 9^{cm^3},5$. Trace d'acide azoteux.

Poids de AzO^3H : d'après les volumes gazeux absorbés, $0^{gr},053$; d'après le volume régénéré de AzO, 0,051.

(9) Air ordinaire, en présence de la potasse étendue. Pression initiale, $0^m,768$. $t = 13°$. Pression finale, $0^m,58$. Il reste un peu d'oxygène.
AzO^3H obtenu, d'après les volumes gazeux, $0^{gr},057$; d'après le titre acide 0,057. Ni AzH^3, ni AzO^2H.

(9 *bis*) Air, en présence de l'eau. Expérience semblable. Gaz initial réduit, $33^{cm^3},8$. Gaz final, $24^{cm^3},8$, renfermant encore $0^{cm^3},3$ d'oxygène. Azote restant, $24^{cm^3},5$. D'où AzO^3H formé, d'après les volumes gazeux, $0^{gr},0137$. D'après le titre acide, 0,0130 ; d'après AzO régénéré, 0,0136.

On voit par ces expériences que la combinaison de l'oxygène et de l'azote en présence de la vapeur d'eau, opérée à basse température par l'effluve, tend à s'accomplir jusqu'à épuisement de l'oxygène, quelle que soit la proportion relative de l'azote ; cette limite n'étant d'ailleurs atteinte complètement qu'au bout d'un temps théoriquement infini. Dans tous les cas étudiés, il se forme de l'acide azotique, sans formation sensible d'ammoniaque ou d'acide azoteux : tant qu'il y a un excès d'oxygène, et même avec un excès d'azote.

Ce résultat pourrait s'expliquer en présence d'un excès d'oxygène, en raison de la tendance de l'oxygène à former de l'ozone, et de l'incompatibilité entre l'ozone et l'acide azoteux, du moins lorqu'ils sont maintenus pendant quelque temps en présence de l'eau ; ainsi qu'entre l'ozone et l'ammoniaque.

Mais cette explication ne suffit pas pour expliquer l'absence de l'acide azoteux, en présence d'un excès d'azote. Il semble dès lors établi que l'acide azotique est, dans tous les cas, le produit essentiel de la réaction, et que l'azote n'est pas susceptible de le ramener à l'état d'un oxyde inférieur, dans les conditions de mes expériences.

Cette formation de l'acide azotique à peu près exclusive, en présence d'un mélange d'azote, d'oxygène et de vapeur d'eau, a lieu non seulement à la température ordinaire, mais jusqu'à 80° au moins.

Il convient évidemment de faire des réserves pour les températures élevées au-dessus du degré où s'opère la décomposition pyrogénée de l'acide azotique.

Ajoutons d'ailleurs que la réaction offre le même caractère, depuis la pression atmosphérique normale du début, jusqu'aux très faibles pressions finales d'oxygène, lesquelles répondent à la disparition à peu près totale de ce gaz dans les mélanges.

TROISIÈME PARTIE. — **Relations entre la vitesse de la combinaison et la pression du système gazeux.**

En opérant dans les conditions qui viennent d'être signalées, le volume des gaz intérieurs demeure sensiblement constant (sauf les petites différences attribuables au changement de niveau du mercure, dans l'espace très petit occupé par ce liquide dans le tube capillaire).

En tenant compte des variations de température de l'air et de la pression atmosphérique, on peut dès lors déduire de la hauteur de la colonne mercurielle (qui définit la pression du gaz expérimenté) le poids

absolu d'acide azotique, formé pendant une période quelconque de l'expérience. C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats suivants.

Je commencerai par les mélanges gazeux formés dans les proportions théoriques $Az^2 + O^5$; la tension de la vapeur d'eau étant de $0^m,008$ vers 8°, température voisine de celle de la plupart de ces essais. Cette tension est d'ailleurs négligeable dans une première approximation; sauf vers la fin du phénomène, bien entendu.

Soit d'abord l'expérience (5), exécutée sur un volume gazeux de $64^{ms},6$ (réduit). Pression initiale : $0^m,76$; $t = 8°,5$. Pression finale : $0^m,08$. Durée, 14 heures. Quantité totale d'acide AzO^3H formée : 96^{mgr}.

Au début, l'action s'exerce avec une certaine intensité; elle s'accélère ensuite, par une sorte d'entraînement. Au bout de 3 heures et demie ($210^{minutes}$), la pression est tombée à $0^m,34$, un peu moins de moitié. La quantité d'acide formé s'élevait alors à 50^{mgr} (52 p. 100 de la totalité) ; c'est-à-dire la moitié environ : soit $0^{mgr},24$ par minute.

Pendant les 2 heures qui suivent (de 210^{min} à 330^{min}), la pression tombe à $0^m,25$. La quantité d'acide formée pendant cet intervalle était de $10^{mgr},8$ (11 p. 100 du total), soit $0^{mgr},9$ par minute : un peu moins de moitié de la précédente, pour la même durée et pour une pression réduite de moitié. Pendant les 4 heures suivantes (330^{min} à 570^{min}), la pression tombe à $0^m,156$. Le poids d'acide formé pendant ce nouvel intervalle était de $11^{mgr},5$, soit 12 p. 100 du total, c'est-à-dire, $0^{mgr},48$ par minute : moitié environ de la période précédente, pour une pression réduite d'un tiers.

La réaction se ralentit ainsi indéfiniment, à mesure que l'état de condensation de la matière diminue. C'est là une conclusion applicable à une multitude de phénomènes chimiques. Qu'il me soit permis de rappeler qu'elle a été inaugurée dans l'étude des réactions gazeuses, par mes expériences sur la formation des éthers, en 1860. Il n'est pas possible d'ailleurs de calculer une loi rigoureuse de ce décroissement durant la formation de l'acide azotique d'après les chiffres qui précèdent, à cause de l'accélération initiale et de la variation de tension de la vapeur d'eau, en premier lieu. En outre la vitesse de la réaction est surtout influencée par la variation incessante et irrégulière des tensions électriques, et par suite de l'énergie fournie à chaque instant par la bobine d'induction, dans les conditions présentes de son emploi [1].

---

[1] Pour arriver à une loi précise, il faudrait en outre définir plus nettement l'épais-

La conclusion générale qui précède n'en demeure pas moins certaine.

(10) Voici une autre expérience, exécutée sur un volume de 27^{cm^3}, c'est-à-dire à peu près moitié moindre que les précédentes, avec formation finale de $0^{gr},038$ de AzO^3H, en présence de KOH étendue.

Pendant les premières 15 minutes, la pression est tombée à $0^m,68$. Le poids moyen d'acide formé par minute était $0^{mgr},16$.

Pendant les 30 minutes suivantes, la pression tombe à $0^m,57$. Poids moyen d'acide formé par minute, $0^{mgr},21$.

Pendant les 30 minutes suivantes, la pression tombe à $0^m,42$. Poids moyen d'acide formé par minute, $0^{mgr},28$.

Ainsi, pendant les 75 premières minutes, la réaction a formé $0^{gr},017$ de AzO^3H, c'est-à-dire près de moitié du poids total obtenu à la fin; la pression étant réduite à près de moitié.

Pendant les 150 minutes suivantes, la pression tombe à $0^m,17$. Poids moyen de l'acide formé par minute, $0^{mgr},095$. Il y a donc nouvelle réduction de pression plus de moitié; le poids de l'acide azotique formé pendant cette période s'élevant à $0^{gr},014$.

Pendant les 120 minutes suivantes, la pression est réduite à $0^m,076$. Poids moyen d'acide formé par minute, $0^{mgr},044$.

Pendant les 120 minutes suivantes, la pression se réduit enfin à $0^m,04$. Poids moyen d'acide formé par minute, $0^{mgr},016$.

On voit ici plus clairement l'accélération initiale, puis la diminution progressive, qui se produit en raison de la diminution de la condensation de la matière gazeuse.

(11) Voici deux expériences, destinées à rendre compte autant que possible, de l'influence d'un condensateur électrique (bouteille de Leyde): condition où l'étincelle modératrice entre les pôles change, comme on sait, de longueur et d'intensité. Ces deux expériences ont été exécutées avec les mêmes tubes, afin d'en rendre les conditions comparables, autant que possible. Au contraire, elles ne le sont pas au même degré avec les pré-

---

seur de la couche gazeuse sur laquelle s'exerce l'action de l'effluve, épaisseur qui n'est pas uniforme dans les appareils de verre. Il faudrait aussi définir le mode de distribution de l'action de l'effluve dans les différentes régions de la masse gazeuse, et spécialement dans la capacité vide, en partie remplie d'eau, qui sépare le fond du tube intérieur de celui du tube concentrique qui l'enveloppe. Enfin il conviendrait de faire intervenir la vitesse d'évaporation de l'eau restituée.

cédentes, en raison de la différence des volumes intérieurs et de l'épaisseur de la couche gazeuse interposée.

Volume intérieur, 24^{cm^3}. Pression initiale, $0^m,50$.

	SANS CONDENSATEUR		AVEC CONDENSATEUR	
Poids total de AzO^3H formé.	$0^{gr},0186$		$0^{gr},019$	
	Pression.	Poids d'AzO^3H par minute.	Pression.	Poids d'AzO^3H par minute.
Après 15 minutes.	$0^m,44$	$0^{mg},175$	$0^m,46$	$0^{mg},16$
Après les 15 minutes suivantes.	$0^m,38$	$0^{mg},17$	$0^m,40$	$0^{mg},19$
Après les 30 minutes suivantes.	$0^m,24$	$0^{mg},20$	$0^m,30$	$0^{mg},175$
Après les 60 minutes suivantes.	$0^m,15$	$0^{mg},06$	$0^m,20$	$0^{mg},08$
Après les 60 minutes suivantes.	$0^m,07$	$0^{mg},05$	$0^m,12$	$0^{mg},06$
	La combinaison avait atteint à peu près la moitié de la limite au bout d'une heure		Même observation au bout d'une heure.	

D'après ces observations, l'influence du condensateur électrique employé a été minime; conséquence qu'il ne faudrait pas trop généraliser pour d'autres dispositions.

QUATRIÈME PARTIE. — **Influence d'un excès d'azote.**

Jusqu'à quel point la condensation gazeuse décroissante de la fraction du mélange gazeux, entrant en combinaison et par l'effet de cette combinaison, dans un mélange renfermant en excès de l'un des composants, tel que l'azote, peut-elle être assimilée à la simple raréfaction produite sur le système $Az^2 + O^5$, dont les composés entrent intégralement en réaction? C'est ce que font entrevoir les expériences suivantes.

Soient les chiffres obtenus au cours de l'expérience (8), exécutée sur le mélange $Az^2 + O$.

En présence de la potasse, au bout de 8 heures, tout l'oxygène, ou sensiblement, a disparu, et le volume réduit du gaz final s'est trouvé réduit à 54 p. 100 de son volume initial. La théorie indique en effet pour la formation exclusive de l'acide azotique dans un semblable mélange : 53 p. 100.

En fait d'ailleurs [1], le poids de cet acide AzO^3H formé s'élevait à $0^{mg},053$.

Or pendant la première heure, il s'est formé $0^{gr},017$ d'acide, soit le tiers de la quantité totale : $0^{mgr},3$ environ par minute moyenne. Pendant l'heure suivante, il s'est formé $0^{gr},012$ d'acide : soit $0^{mgr},2$ par minute moyenne.

Pendant les 2 heures suivantes, $0^{mgr},08$ par minute moyenne.

---

(1) Par une coïncidence numérique fortuite.

Pendant les 2 heures suivantes, $0^{mgr},05$ par minute moyenne.

Pendant les 2 heures suivantes, $0^{mgr},02$ par minute moyenne.

En fait, les poids absolus obtenus sont voisins de ceux de l'expérience (10); mais ils représentent une fraction moindre du total : [$0^{gr},053$ dans l'expérience (8), au lieu de $0^{gr},038$, dans l'expérience (10)].

L'action paraît donc plus lente, en présence d'un excès d'azote, pour une même tension relative de la fraction combinable.

Cependant les vitesses n'ont pas été réduites à moitié environ; comme il semble qu'il aurait dû résulter de la condensation propre du mélange transformable, dilué à peu près à la moitié de la condensation réalisée en l'absence d'un excès d'azote. Il semble donc, que les conditions des expériences actuelles autoriseraient à admettre que l'excès d'azote a une certaine influence favorable : ce qui serait conforme aux lois connues de la combinaison chimique, telle que je l'ai observée dans l'étude des réactions éthérées. Mais les conditions actuelles sont trop complexes pour autoriser une conclusion définitive.

III. Thermochimie.

La réaction fondamentale définie plus haut

$$Az^2 + O^5 + H^2O + Aq = 2\,Az\,O^3H \text{ étendu}$$

est exothermique et dégage $+ 28^{Cal},6$ (1).

La réaction théorique entre corps gazeux

$$Az^2 + O^5 + H^2O \text{ gaz} = 2AzO^3H \text{ gaz}$$

dégagerait $+ 9^{Cal},4$, si l'on admettait que les hydrates d'acide azotique gazeux, susceptibles de se former en présence d'un excès de vapeur d'eau et de subsister dans cet état, fussent entièrement dissociés dans l'état gazeux; hypothèse qui peut être contestée. Quoi qu'il en soit, on voit que la formation de l'acide azotique demeurerait en tous cas exothermique.

Il résulte de là que l'effluve joue surtout dans la formation directe de l'acide azotique, à la température ordinaire, le rôle de déterminant ou catalysateur, (dans le langage actuel); sans fournir une énergie consommée au cours de l'accomplissement de la combinaison.

Or il en est tout autrement de la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène par l'arc ou par l'étincelle électrique, soit avec production de

---

(1) *Thermochimie. Données et lois numériques*, t. II, p. 106.

bioxyde d'azote :

$$2\ Az + 2O = 2\ AzO, \text{ absorberait à froid } -43^{Cal},2\,;$$

soit avec production de gaz hypoazotique :

$$2\ Az + 2\ O^2 = 2\ AzO^2, \text{ absorberait } -18^{Cal},5 \text{ vers } 200^\circ,$$

AzO^2 étant formé seul ;
ou bien, à froid, $-3^{Cal},4$;
cette dernière température donnant naissance à un mélange de deux composés inégalement condensés, tels que

$$AzO^2 + \frac{1}{2} Az^2O^4\,;$$

La réaction serait donc toujours endothermique au voisinage de la température ordinaire.

Quant à ce qui se passe réellement aux températures de l'arc ou de l'étincelle, il n'est pas possible de l'évaluer avec certitude, parce que nous ignorons quelles seraient les valeurs des chaleurs spécifiques des gaz simples ou composés à ces températures. Si l'on se conforme aux analogies, tirées de la connaissance générale des relations constatées entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et celles des gaz composés, il semble que la chaleur absorbée dans la formation des oxydes de l'azote par leurs éléments doit croître en valeur absolue avec l'élévation de la température. Il est donc probable que cette formation, telle qu'elle est réalisée en fait par l'étincelle ou l'arc électrique, demeure endothermique : étant accomplie par le concours des énergies électriques, étrangères au système atomique de ces éléments libres. Son caractère paraît dès lors essentiellement différent de celui de la formation de l'acide azotique par l'effluve, telle qu'elle est étudiée dans le présent mémoire.

Il en est de même de la formation des oxydes de l'azote, simultanée avec la combustion du carbone, du soufre ou de l'hydrogène ; la réaction totale résultant de ces combustions et de la formation accessoire de petites quantités d'oxydes d'azote. Dès lors ce sont ces dernières combustions qui fourniraient l'énergie consommée dans la dernière formation.

Le mot même de *combustion*, appliqué à l'oxydation de l'azote par l'électricité, est équivoque ; car cette oxydation, accomplie par une énergie étrangère et extérieure au système atomique avec absorption de chaleur, n'est nullement assimilable à la combustion fondamentale du carbone, du soufre ou de l'hydrogène. Je ne saurais trop insister, au point de vue de la mécanique

chimique, sur cette différence essentielle qui existe entre la synthèse directe de l'acide azotique, opérée à basse température, et la formation des oxydes de l'azote aux températures élevées, avec ou sans concours de l'électricité.

ASTRONOMIE. — *Application du téléphone et de l'Astrolabe Claude-Driencourt à la détermination de la longitude de Brest.* Note de M. **E. Guyou.**

Il y a un an environ [1], en informant l'Académie de la création, à l'Observatoire du Bureau des Longitudes, d'un service de distribution de l'heure précise par le téléphone, j'appelais l'attention sur le parti que l'on pourrait tirer de ce nouveau mode de transmission de l'heure pour les déterminations de longitudes.

Une première application vient d'en être faite, par le même Observatoire, avec le concours d'ingénieurs et d'officiers de la Marine et du Service géographique de l'Armée, à une nouvelle détermination de la longitude de Brest.

On a employé, pour les transmissions d'heures, deux chronomètres battant la demi-seconde et réglés, l'un sur le temps moyen, l'autre sur le temps sidéral, pour permettre l'application de la méthode des coïncidences. Sur la glace même de chacun des deux instruments était placé un microphone Hughes intercalé dans le primaire d'une bobine d'induction dont les extrémités du secondaire étaient rattachées aux bornes de la ligne téléphonique. Grâce à cette disposition, les observateurs des deux stations pouvaient percevoir les battements des deux chronomètres en conservant la faculté de communiquer verbalement. Une résistance variable introduite dans le primaire de la station où l'on voulait effectuer les comparaisons permettait à l'observateur d'égaliser les battements de son instrument avec ceux de l'instrument de l'autre station.

L'observateur entendait ainsi les deux battements de la même oreille et avec la même intensité ; il pouvait, par suite, saisir les coïncidences avec une précision beaucoup plus grande qu'en comparant les battements reçus par le téléphone dans une oreille avec ceux perçus directement par l'autre.

Deux observateurs munis de récepteurs opéraient dans chaque station ; ceux de Paris prenaient d'abord une comparaison de leur chronomètre avec celui de Brest. Ceux de Brest faisaient ensuite la comparaison inverse.

---

(1) *Comptes rendus*, 29 mai 1905.

Enfin les observateurs de Paris recommençaient l'opération de manière à intercaler les résultats de Brest entre ceux de Paris afin de permettre de ramener, par interpolation, les comparaisons de Paris à l'instant de celles de Brest sans recourir à d'autres données. Les intervalles entre les deux comparaisons de Paris ont varié de 12 à 40 minutes.

Les tableaux I et II ci-après contiennent les résultats des transmissions effectuées du 11 au 17 avril inclus ; le 14 et le 15 avril, les observateurs n'ont pas pu obtenir la communication. Pour plus de simplicité, on a supprimé des valeurs des comparaisons le nombre des heures, minutes et secondes.

Chaque observateur prenait deux et quelquefois trois coïncidences successives, c'est-à-dire séparées par un intervalle d'environ trois minutes.

Les nombres inscrits au Tableau I, pour chaque observateur, sont les moyennes des résultats ainsi obtenus ; les écarts entre ces moyennes et les résultats isolés n'ont pas dépassé 9 millièmes de seconde. Les lettres P et B inscrites à côté des dates indiquent les stations d'où ont été prises les comparaisons portées sur les lignes correspondantes. Les comparaisons inscrites sur la même ligne peuvent être considérées comme simultanées.

Tableau I

ACCORD DES COMPARAISONS PRISES PAR DEUX OBSERVATEURS DIFFÉRENTS DANS LA MÊME STATION

Dates		Observateurs M. Driencourt	M. Claude	M. Perret	M. Lamotte	M. Cot	Différences
—		—	—	—	—	—	—
Avril 11	P.			0s,022		0,022	0s,000
	B.	»	0s,054		0s,043		+ 0,011
	P.			0,056		0,054	+ 0,002
Avril 12	P.		0,011	0,017			— 0,006
	B.	0s,013			0,020	»	— 0,007
	P.		0,021	0,025			— 0,004
Avril 13	P.		0,012	0,015			— 0,003
	B.	0,035			0,040	»	— 0,005
	P.		0,060	0,055			+ 0,005
Avril 16	P.		0,012	0,011			+ 0,001
	B.	0,023			0,017	»	+ 0,006
	P.		0,036	0,029			+ 0,007
Avril 17	P.		0,009	0,021			— 0,012
	B.	0,035			0,030	»	+ 0,005
	P.		0,051	0,053			— 0,002

Sur le Tableau II, en regard des comparaisons de Brest relevées sur le Tableau I, ont été inscrits les résultats obtenus en ramenant celles de Paris au même instant; les interpolations ont été faites au moyen de graphiques à grande échelle.

TABLEAU II

ACCORD DES COMPARAISONS PRISES AUX DEUX STATIONS ET RAMENÉES AU MÊME INSTANT

DATES	COMPARAISONS de Brest.	MOYENNES de Brest.	COMPARAISONS de Paris ramenées à l'instant de celles de Brest.	MOYENNES de Paris.	MOYENNES de Brest moins moyennes de Paris.
Avril 11	0s,054 0,043	0s,049	0s,041 0,039	0s,040	+ 0s,009
Avril 12	0,020 0,013	0,017	0,022 0,017	0,020	— 0,003
Avril 13	0,040 0,035	0,038	0,036 0,035	0,036	+ 0,002
Avril 16	0,023 0,017	0,020	0,028 0,023	0,026	— 0,006
Avril 17	0,035 0,030	0,033	0,040 0,034	0,037	— 0,004

Le tableau I montre : 1° que les écarts entre les comparaisons obtenues au même lieu par deux observations différentes sont généralement inférieurs à un centième de seconde ; 2° que ces écarts sont indifféremment positifs et négatifs et que, par suite, il n'intervient aucune erreur personnelle appréciable.

On voit, d'autre part, sur le tableau II, que les résultats obtenus aux deux stations offrent le même accord que ceux d'une même station. On peut conclure de là que, au degré de précision dont la méthode est susceptible, la durée de la transmission des battements de Paris à Brest est négligeable. On aurait pu, par suite, se dispenser de faire les comparaisons dans les deux sens.

Cet ensemble de résultats montre que la nouvelle méthode permet d'effectuer les transmissions d'heure à moins d'un centième de seconde ; elle n'exige d'ailleurs que des appareils et des opérations très simples. Elle est donc aussi remarquable par sa précision que par la commodité de son emploi, et sera sans doute substituée d'une manière générale à la méthode télégraphique pour toutes les déterminations de longitudes auxquelles elle sera applicable.

L'opération que vient d'effectuer l'Observatoire astronomique de Montsouris est encore intéressante à cet autre point de vue que, pour la détermination du temps local, on a employé des Astrolabes Claude-Driencourt au lieu d'instruments méridiens. Une application analogue de l'Astrolabe a déjà été faite avec succès dans une campagne hydrographique à Madagascar [1] par deux des observateurs qui ont participé à la nouvelle opération. Il y a lieu d'espérer que les résultats obtenus cette fois seront au moins aussi satisfaisants, car les observateurs ont pu opérer dans des conditions matérielles meilleures, et avec des instruments perfectionnés d'une plus grande puissance. Les Astrolabes employés ont été construits par M. Jobin ; ils comportent un grossissement de 80, correspondant à un grossissement double, c'est-à-dire de 160, pour les vitesses relatives des images des étoiles.

Les résultats des déterminations du temps local et de la latitude seront communiqués à l'Académie dès que les calculs seront terminés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'oxyde de carbone, au rouge, sur la vapeur d'eau, et de l'hydrogène sur l'acide carbonique. Application des ces réactions à l'étude des phénomènes volcaniques.* Note de M. **Armand Gautier**.

Les réactions élémentaires qui se produisent dans les profondeurs du globe, réactions d'où résultent en particulier la formation des roches primitives et les phénomènes volcaniques, me semblent pouvoir être soumises au contrôle expérimental. L'échauffement, quelle qu'en soit la cause, des matériaux qui sortent des volcans sous forme de laves fondues est une première indication qui permet d'aborder directement ce problème. Que se passe-t-il lorsque les substances rocheuses sont portées à une haute température ? J'ai établi, en 1901, que chauffées au rouge, les poudres des roches primitives (granit, porphyres, ophites, gneiss, etc...) préalablement desséchées à 200°, perdent encore une notable quantité d'eau de combinaison (de 0,8 à 2 p. 100), eau qui ne s'échappe qu'à haute température [2]. Aussitôt libre, cette eau réagissant sur les matériaux mêmes des roches qui l'ont fournie, donne naissance à une quantité très notable de gaz

(1) *Comptes rendus* du 30 janvier et du 6 mars 1905.

(2) *Comptes rendus*, t CXXXII, p. 60 et 189.

ayant la composition ordinaire des gaz volcaniques : Ils sont formés principalement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, d'azote, accompagnés d'un peu de méthane, avec une trace de matière goudroneuse, quelquefois d'hydrogène sulfuré et de traces d'ammoniaque.

Que telle soit l'origine de la totalité des gaz émis par les volcans, ou, comme je le pense, qu'à ces gaz dus à l'échauffement des roches primitives par les laves incandescentes qui pénètrent sous haute pression dans toutes leurs fissures, il vienne s'ajouter en quantités variables d'autres matériaux gazeux dégagés du noyau du globe (oxyde de carbone, hydrogène, azote...), il est certain que ces gaz et vapeurs, à cette température élevée, réagissent entre eux et sur les principes des roches ambiantes. Je me suis proposé donc d'étudier séparément les réactions mutuelles qui se produisent entre ces divers gaz et les matériaux rocheux. Elles vont nous permettre d'éclairer d'un jour nouveau bien des détails de phénomènes volcaniques et la genèse des eaux thermales elle-même.

Je me bornerai à examiner dans cette Note comment se comporte au rouge la vapeur d'eau en présence de l'oxyde de carbone et, inversement l'action des corps qui se forment dans cette réaction.

Action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau au rouge. — Déjà, en 1888, M. Maquenne s'est demandé, au point de vue thermique, si l'oxyde de carbone pouvait décomposer l'eau. Il observa cette décomposition au rouge et même au-dessous. Il ne chercha pas si cette action se limite par les réactions inverses des produits qui se forment [1].

Quand on fait passer au rouge vif (1200 à 1250°, température de fusion des laves) un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, avec excès variable de cette dernière, l'hydrogène de l'eau est mis en liberté avec formation d'un volume presque égal, quoique toujours un peu plus faible, d'acide carbonique. La réaction se poursuit à travers le tube de porcelaine incandescent, jusqu'à ce que le volume d'hydrogène produit soit environ le double de celui de l'oxyde de carbone en présence [2]. Voici, comme preuve de ce fait, quelques analyses des gaz obtenus :

---

(1) *Bulletin Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 308.

(2) Je me suis assuré que dans ces conditions, les tubes de porcelaine Berlin, doublement vernissés, ne laissaient pénétrer aucun gaz de foyer.

Gaz résultant de l'action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau à 1200°-1250°.

	Commencement.	Fin.	Autre expérience.
CO^2	34,13	36,63	37,88
H.	38,31	39,80	38,89
CO.	20,30	21,60	22,47
Azote de l'air	7,26	1,05	0,75

Ces nombres conduisent à l'équation :

$$3CO + 2H^2O = \underset{4\text{ vol.}}{2CO^2} + \underset{4\text{ vol.}}{2H^2} + \underset{2\text{ vol.}}{CO} \qquad \text{(A)}$$

Cette équation ne varie pas sensiblement si l'on fait varier la quantité d'eau introduite, pourvue qu'elle soit en excès; elle peut même être en grand excès.

J'ai soigneusement constaté que l'eau recueillie ne contient pas d'aldéhyde formique, même un demi-millionnième. Elle a une très légère odeur empyreumatique, est à peine acidule, réduit très faiblement à chaud le nitrate d'argent en liqueur acidifiée et colore en jaune rougeâtre, après neutralisation très exacte, les sels ferriques étendus. Elle semble donc contenir une trace d'acide formique (1).

Action de l'hydrogène, au rouge, sur l'acide carbonique. — Les faits qui précèdent montrent que la réduction de l'eau par l'oxyde de carbone s'arrête dès que le volume de l'hydrogène produit est égal au double de celui de l'oxyde de carbone. C'est que l'hydrogène tend, ainsi qu'on va le voir, à réduire l'acide carbonique qui se forme en même temps que lui et à reproduire inversement de l'oxyde de carbone; cette nouvelle réaction ne s'arrête que lorsque le volume de ce dernier est devenu moitié de celui de l'hydrogène.

Pour le démontrer, j'ai fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc (1 300° environ) un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène secs, à volumes à peu près égaux, après avoir fait au préalable le vide dans tout l'appareil. On recueille bientôt

---

(3) M. Maquenne (*loc. cit.*) a établi que, lorsqu'on chauffe en tubes scellés à 250-300° l'oxyde de carbone en présence de l'eau, et mieux encore si l'on fait intervenir les corps poreux tels que la mousse de platine, l'oxyde de carbone s'unit en partie à l'eau et donne de l'acide formique. Cette réaction se produit donc depuis la température de 250° jusqu'au rouge vif. La production d'acide formique se réalise certainement au cours des phénomènes volcaniques, partout où l'oxyde de carbone rencontre la vapeur d'eau aux environs du rouge naissant. Ceci explique que M. Fouqué ait trouvé des traces de cet acide dans les gaz volcaniques du Santorin, et qu'on l'ait signalé dans quelques eaux thermales (Brükenaü en Bavière, Prinzhofen, Marienbad).

ainsi une quantité d'eau notable. Elle a été de plus de 5 grammes dans une de mes expériences. Après avoir été privés d'eau à la sortie du tube au rouge, les gaz passaient dans un barboteur à potasse pour arrêter l'acide carbonique introduit. Ainsi privés de ce dernier gaz, ils avaient la composition suivante :

$$\begin{aligned} CO &= 31{,}20 \\ H &= 66{,}62 \\ Az \text{ (de l'air)} &= 1{,}53 \end{aligned}$$

On voit : 1° que l'hydrogène réduit bien réellement à haute température l'acide carbonique pour former de l'eau [1] ; 2° que de même que dans le cas où l'on fait agir l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau, la réaction se limite aussitôt que le volume d'oxyde de carbone produit est égal à la moitié environ du volume de l'hydrogène présent. C'est ce qu'exprime l'équation :

$$CO^2 + 3H^2 = \underset{2\text{ vol.}}{CO} + H^2O + \underset{4\text{ vol.}}{2H^2}. \qquad (B)$$

L'équation (A) ci-dessus montre que la réaction de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau s'arrête aussitôt que le volume de l'hydrogène formé est égal au double de celui de l'oxyde de carbone régissant, moitié lui-même de celui de l'acide carbonique. Par conséquent dans l'équation (B) où ces mêmes corps, vapeur d'eau, hydrogène, oxyde de carbone et acide carbonique sont en présence, nous devons admettre, d'après l'équation (A), qu'au moment de l'équilibre, le volume de l'acide carbonique était devenu égal à celui de l'hydrogène. Il suffit pour tenir compte de cette condition d'ajouter $2CO^2$ aux deux membres de cette équation (B) qui devient alors :

$$3CO^2 + 3H^2O = CO + H^2O + 2H^2 + 2CO^2 \qquad (C)$$

Ces mêmes conditions d'équilibre, en tenant compte de la vapeur d'eau, seront introduites dans l'équation (A) en ajoutant H^2O à ses deux membres. Cette équation devient ainsi :

$$3CO + 3H^2O = \underset{2\text{ vol.}}{CO} + \underset{2\text{ vol.}}{H^2O} + \underset{4\text{ vol.}}{2H^2} + \underset{4\text{ vol.}}{2CO^2}. \qquad (D)$$

---

[1] Cette réduction de l'acide carbonique par l'hydrogène aux hautes températures citée déjà dans le vieil ouvrage de Gmelin-Kraut (t. I, p. 2 et 78), avait été souvent niée depuis, en particulier par Pistor et Naumann qui, au-dessus de 600°, n'ont pas trouvé d'oxyde de carbone formé par action de l'hydrogène sur l'acide carbonique au rouge (*Deuts. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2724). Ces auteurs font observer toutefois que, contrairement à leurs expériences, Traube a trouvé de l'oxyde de carbone dans un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène où il faisait éclater une série d'étincelles électriques, alors, disent-ils, que l'inverse ne se produit pas, l'oxyde de carbone humide ne donnant pas d'acide carbonique dans ces conditions. (Voir *Berichte*, t. XVIII, 1885, p. 1891.

Les deux équations (C) et (D) montrent que le système

$$\underset{2\text{ vol.}}{CO} + \underset{2\text{ vol.}}{H^2O} + \underset{4\text{ vol.}}{2H^2} + \underset{4\text{ vol.}}{2CO^2}$$

où la somme des volumes des gaz réducteurs est la même que celle des gaz oxydants, est celui vers lequel tendent au rouge les mélanges d'oxyde de carbone, de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'hydrogène, soit que l'on parte du système complexe de ces quatre gaz réunis en proportions variables, soit que l'on soit en présence des mélanges plus simples, *oxyde de carbone* et *vapeur d'eau* ou *acide carbonique* et *hydrogène*.

Ces remarques éclairent certains points des phénomènes volcaniques. On vient de voir qu'elles expliquent l'existence de l'acide formique dans les gaz éruptifs et dans quelques eaux de même origine. Elles font aussi comprendre pourquoi l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'hydrogène et la vapeur d'eau s'accompagnent toujours dans les produits gazeux des volcans. Il suffit pour cela que la vapeur d'eau émise par les roches et l'oxyde de carbone issu des réactions du feu central se rencontrent au rouge ; il suffit aussi que l'acide carbonique et l'hydrogène qui s'exhalent des profondeurs arrivent à une température un peu élevée. Mais ici intervient un autre facteur : la présence dans les roches où se passent ces réactions des sels ferreux que la vapeur d'eau tend à décomposer, comme je l'ai établi, en donnant des peroxydes et de l'hydrogène [1]. Entre les gaz ainsi formés, ceux qui proviennent du noyau central et ceux que dégagent les roches aussitôt que, grâce à l'élévation de la température ambiante, leur eau de constitution est mise en liberté, il tend à s'établir des réactions réciproques et limitatives telles que partout où l'hydrogène sera en excès, il réduira les peroxydes à l'état de protoxyde ou de métal et, agissant sur l'acide carbonique lui-même, il donnera de l'eau et de l'oxyde de carbone ; et réciproquement, cette eau, dès qu'elle devient prépondérante, transforme au rouge, les protoxydes en peroxydes ou oxydes salins, les silicates ferreux en silicates ferriques, et l'oxyde de carbone en acide carbonique.

Si, comme je pense pouvoir le démontrer, l'émission d'oxyde de carbone et d'hydrogène venus des profondeurs du globe est un phénomène géologique continu, la réaction de ces deux corps sur les oxydes réductibles et sur leurs silicates, explique la production incessante d'acide carbonique

---

[1] *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 52 et 189.

et de vapeur d'eau qui s'échappent avec l'hydrogène et l'azote par toutes les fissures des strates terrestres et par la bouche des volcans ; elle explique la genèse même de l'eau des sources thermales, de celles au moins à débit constant et à température élevée.

L'action de la vapeur d'eau sur les sulfures, et réciproquement de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes, mérite une analyse approfondie. Elle nous a conduit à des résultats fort imprévus que nous ferons bientôt connaître.

Sur quelques nouvelles propriétés de l'extrait de malt. Note de MM. **L. Maquenne** et **Eugène Roux**.

I. *Autoexcitation du malt.* — En signalant les changements spontanés de réaction qui s'observent dans les moûts, nous avons récemment fait remarquer que ces modifications, attribuables au jeu des diastases protéolytiques, doivent avoir pour conséquence nécessaire une véritable autoexcitation de l'amylase qui les accompagne [1]. C'est ce qu'il est facile d'établir en déterminant les variations d'énergie que subit un extrait de malt conservé aseptiquement sous différentes conditions.

Les observations qui suivent ont porté chacune sur 50^{cc} d'empois de fécule à 2 p. 100, saccharifiés pendant 24^h à 50° par 5^{cc} d'extrait de malt à 10 p. 100. L'infusion du malt a dans tous les cas duré exactement 1^h et les extraits ont été mis en expérience juste $1^h 1/2$ après le début de leur préparation. On les a alors conservés en vases clos et en présence de toluène, à 56° (série I), à 50° (série II), enfin à la température ordinaire (15-20°, série III), pour mesurer leur activité à différents âges.

Dans la série IV on a recherché si l'autoexcitation se produit encore dans un malt activé artificiellement ; pour cela l'extrait a été maintenu à 50° après demi-saturation (25^{cc} d'acide $\frac{N}{20}$ par litre) et on l'a fait agir sur de l'empois exactement saturé d'avance, de manière à réaliser les conditions reconnues par nous les plus favorables à la saccharification.

Le tableau suivant indique la quantité de maltose anhydre fourni par 100 parties de fécule supposée sèche.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1059. Dans cette note il s'est glissé quelques fautes d'impression qui peuvent en rendre la lecture difficile : page 1062, lignes 3, 4 et 13, en remontant, il faut lire *amylose* et *amylose pure* au lieu de *amylase* et *amylase pure*.

AGE DE L'EXTRAIT	MALT CONSERVÉ A 56° (I).	50° (II).	15° (III).	50° (IV).
0	89,9	89,9	89,9	97,6
2 heures	90,9	90,6	90,6	97,0
5 —	91,3	91,7	91,2	»
9 —	90,2	93,0	91,5	96,1
15 —	89,4	94,3	92,7	96,3
24 —	90,3	94,1	93,6	94,1
32 —	85,1	94,1	94,3	93,1
48 —	73,0	94,3	95,6	90,2
72 —	57,8	94,1	96,7	85,9
96 —	50,0	93,9	97,1	79,8

Toutes les fois que le malt est conservé sans addition d'acide on voit son activité croître en même temps que son âge. A 56° cette activité, après avoir atteint un maximum au bout de 5^h, diminue rapidement; elle reste longtemps fixe à 50°, température à laquelle l'amylase résiste mieux; elle augmente régulièrement à la température ordinaire jusqu'à atteindre et même dépasser celle d'un malt frais partiellement saturé, car, après sept jours de conservation, le malt III nous a fourni 100,7 p. 100 de maltose en milieu normal et 103,4 p. 100 en milieu d'alcalinité optima; ce sont là des quantités que nous n'avions encore pu obtenir en aucune circonstance dans une saccharification de 24^h.

Dans la série IV l'accroissement n'a plus lieu parce que le mélange a été amené dès le début à l'optimum et qu'alors l'action destructive de l'acide, signalée par nous dans notre dernière communication, l'emporte sur l'action accélératrice du temps. Il est remarquable que les changements qui s'accusent dans cette série sont exactement l'inverse de ceux qui s'observent dans la série III.

Il résulte de là que l'excitation provoquée par une dose convenable d'acide, ajoutée au moût dans les rapports que nous avons fait connaître antérieurement, n'est qu'un cas particulier d'un phénomène beaucoup plus général et qu'elle se réduit à hâter l'établissement d'un état d'équilibre vers lequel le malt tend de lui-même à la suite d'un long repos. Il est donc avantageux, lorsqu'on cherche à obtenir le maximum de rendement en maltose, d'employer un extrait de malt d'abord vieilli, à froid, puis amené à la réaction optima.

On savait déjà qu'une infusion de malt longtemps prolongée est plus efficace qu'une infusion faite rapidement et on attribuait la différence à la

lenteur de dissolution de l'amylase; nos expériences montrent que, le même effet se produisant même après filtration, cette différence tient surtout aux modifications spontanées des substances dissoutes, en particulier des zymogènes solubles qui se transforment lentement en matières actives. Il y a là une nouvelle variable dont il faudra désormais tenir compte dans l'étude de la saccharification comparée; son existence montre une fois de plus combien il faut être circonspect dans la recherche des lois qui président à l'action de l'amylase sur l'empois d'amidon.

Les extraits de malt que l'on maintient pendant plusieurs jours à 50° déposent un abondant coagulum de matières albuminoïdes, et, après filtration, ne se troublent plus qu'à peine quand on les fait bouillir; leur activité étant néanmoins plus grande il en faut conclure que, contrairement à l'opinion émise par la plupart des auteurs, la coagulation du malt n'entraîne pas nécessairement l'insolubilisation de l'amylase qu'il renferme, non plus que sa dégénérescence; ajoutons que l'emploi d'un pareil liquide filtré peut rendre des services lorsqu'on se propose de réaliser des saccharifications limpides à haute température.

II. *De l'optimum chez les malts autoexcités.* — Nous venons de voir qu'un extrait de malt conservé pendant une semaine à froid est encore sensible à la saturation partielle et qu'il peut ainsi fournir en 24^h 103 parties de maltose pour 100 d'amidon réel, alors qu'il n'en fournissait que 100 à l'état normal; les expériences qui suivent ont eu pour objet de déterminer la valeur exacte de l'alcalinité optima correspondante à des extraits conservés sans addition. Elles ont été exécutées comme les précédentes, sauf qu'au moment de la mise en route des saccharifications on a ajouté aux moûts des quantités connues de carbonate de potassium ou d'acide sulfurique, en solution au vingtième normale; leur durée a été uniformément de 24^h.

Alcalinité initiale en milligr. de KOH par litre.	46	38	30	23	15	8	0
Maltose produit en 24^h à 50° p. 100 de fécule sèche. . . . — Malt frais :	89,2	89,3	89,2	91,3	95,2	99,1	95,7
Malt conservé 24^h à 50° :	93,9	94,5	95,0	95,5	97,4	98,2	92,4
Malt conservé 48^h à 50° :	94,5	95,0	95,0	96,1	97,2	97,4	93,4
Malt conservé 72^h à 50° :	92,9	94,5	94,8	95,0	96,1	96,4	88,2

L'autoexcitation du malt apparaît encore ici avec évidence, mais seulement dans les cas où l'excitation provoquée n'a pas atteint une certaine valeur limite, à partir de laquelle la conservation préalable du malt à 50° se montre nettement désavantageuse. La chaleur a pour effet de détruire en partie la substance zymogène sur laquelle l'acide sulfurique exerce son action, en sorte que, par rapport à la production du maltose, l'extrait de malt conservé à chaud est sensiblement inférieur à celui qui a été conservé à froid. Notons cependant que, après 72^h de chauffe à 50°, un pareil extrait donne encore plus de maltose en réaction optima (96,4) qu'il n'en donnait à l'origine en milieu normal (91,3).

Il est clair d'ailleurs que l'excitation provoquée par l'acide sulfurique doit être moins efficace sur un malt déjà autoexcité que sur un malt frais, puisque les deux effets réunis tendent vers une limite fixe, qui est la transformation intégrale de l'amidon en maltose.

Dans tous les cas, même avec des malts commençant à s'atténuer d'une manière sensible, la position de l'optimum reste la même, correspondant toujours à une alcalinité d'environ 8 mgr de potasse réelle par litre de moût à 2 p. 100. La règle que nous avons énoncée à ce sujet est donc générale, et applicable aux malts vieillis aussi bien qu'aux malts frais.

Examinons maintenant les conséquences qui découlent de ces nouvelles observations au point de vue de la composition du malt et de celle de l'empois.

III. L'*autoexcitation du malt dans ses rapports avec l'amylopectine.* — L'autoexcitation du malt est, comme on l'a vu plus haut, un phénomène lent, qui offre exactement la même allure que la seconde phase de toute saccharification normale. Il est par suite naturel de supposer que ces deux manifestations de l'action diastasique ont entre elles une relation de cause à effet, c'est-à-dire que cette seconde phase de la saccharification de l'empois a pour unique origine l'excitation simultanée du malt, d'où il suit que sans cette excitation la courbe représentative de la saccharification se réduirait à sa première branche et n'atteindrait par conséquent que les 0,80 ou 0,85 de l'amidon employé : c'est le chiffre que les anciens auteurs assignaient comme limite à l'attaque, précisément à cause de la différence énorme des vitesses qui caractérisent ces deux phases et de la rapidité avec laquelle la seconde succède à la première.

Si l'on admet cette manière de voir il en résulte fatalement que la subs-

tance qui se change en maltose pendant la seconde partie de la saccharification est inattaquable par les diastases du malt frais; cette substance, différente donc de l'amylose proprement dite et vraisemblablement identique à notre amylopectine, ne serait en outre saccharifiable que par un enzyme spécial, n'existant pas dans le malt frais ou ne s'y trouvant qu'en très faible proportion, mais susceptible de s'y développer à la suite de son excitation, naturelle ou provoquée.

En un mot, l'accroissement d'activité du malt qui se manifeste lentement sous l'influence de la conservation ou instantanément sous l'influence d'une saturation partielle ne serait pas dû à une simple augmentation de la quantité d'amylase préexistant dans le malt, mais à l'apparition d'une diastase nouvelle, seule capable de maltosifier l'amylopectine.

Ces considérations, bien que subordonnées à une hypothèse actuellement indémontrable, mais d'ailleurs fort plausible, nous paraissent de nature à appuyer sérieusement les théories que nous avons émises sur la composition probable de l'empois; elles ont au moins l'avantage d'être les seules capables d'interpréter les phénomènes que nous avons découverts et d'en établir la liaison avec ceux que l'on connaissait avant nous.

IV. *Origine des dextrines de saccharification.* — D'après ce qui précède, l'amylopectine, liquéfiée dès son premier contact avec l'amylase, serait la principale cause du ralentissement des saccharifications, ralentissement que l'on attribue d'ordinaire à la présence de certaines dextrines difficilement attaquables.

Ces dextrines résulteraient donc surtout de la liquéfaction de l'amylopectine, plus ou moins dégradée suivant l'état d'avancement de son hydrolyse.

S'il en est ainsi on n'en doit plus trouver dans les produits de la saccharification d'amyloses purifiées; c'est en effet ce qui a lieu et ce que montre le tableau suivant, relatif à la saccharification comparée d'un empois de fécule et d'une solution d'amylose, l'un et l'autre à 2 p. 100.

	Maltose p. 100 de fécule.	Maltose p. 100 d'amylose.
Après 5 minutes	66,7	94,4
— 15 —	74,9	98,1
— 30 —	76,9	99,7
— 45 —	»	99,6
— 1 heure	79,0	99,7
Après 1h,30	»	100,0
— 2 heures	81,1	100,1
— 2h,30	»	100,0
— 3 heures	82,0	101,4
— 28 —	91,8	104,2

Abstraction faite de la phase lente, très atténuée d'ailleurs, qui s'observe encore à la fin de l'expérience et qui peut tenir à une trace d'amylopectine retenue par l'amylose employée, on voit que la saccharification de l'amylose pure est à peu près instantanée; nous ajouterons qu'elle paraît s'effectuer sans production de dextrines résiduelles, car le liquide cesse de précipiter par l'alcool dès qu'il ne se colore plus par l'iode, ce qui arrive après 15 à 20 minutes de chauffe à 50°.

On est arrivé aux mêmes résultats avec une solution d'amylose à 6 p. 100, ce qui montre que l'effet en question est indépendant, comme il devait l'être, de la concentration des liqueurs.

Si l'on continue à admettre que le retard de l'empois sur la solution d'amylose est uniquement dû à l'amylopectine qu'il renferme, on peut, d'après les chiffres ci-dessus, estimer la proportion de cette substance à 15 ou 20 p. 100 du poids de l'amidon total, mais ce n'est là qu'une grossière approximation sur laquelle nous n'insistons pas.

Conclusions. — 1° L'activité d'un extrait de malt, préparé rapidement à froid, augmente par le repos, à la suite d'une autoexcitation qui paraît être en rapport avec sa protéolyse.

L'influence avantageuse qu'exercent les acides sur le malt tient à ce qu'ils favorisent l'établissement de ce nouvel état d'équilibre.

2° La réaction alcaline que nous avons appelée *optima*, au double point de vue de la vitesse de saccharification et de la quantité de maltose produite, est la même pour les malts frais et les malts déjà excités ou affaiblis.

3° Dans la saccharification normale de l'empois les choses se passent comme si l'amylopectine était attaquée seulement par une diastase sécrétée au cours de l'autoexcitation du malt.

4° La transformation de l'amylose pure en maltose étant extrêmement rapide, les dextrines résiduelles de la saccharification ordinaire paraissent provenir exclusivement de l'amylopectine, déjà liquéfiée, mais non encore saccharifiée.

PALÉONTOLOGIE. — *Fossiles de Patagonie. Étude sur une portion du monde antarctique*, par M. **Albert Gaudry**.

Dans des séances précédentes, j'ai présenté à l'Académie des Mémoires sur la dentition et sur les attitudes de quelques-uns des animaux tertiaires de la Patagonie, dont M. André Tournouër a rapporté au Muséum de

magnifiques collections. J'ai l'honneur de lui offrir aujourd'hui un travail d'un caractère plus général ; il est intitulé *Fossiles de Patagonie, Étude sur une portion du monde antarctique*.

Jusqu'à présent, malgré les recherches des plus vaillants explorateurs, nous ne savions presque rien du continent antarctique. La Patagonie va sans doute contribuer à nous en donner une idée, car les faunes terrestres, nombreuses et gigantesques, qui l'ont habitée pendant les époques éocène, miocène et pampéenne, sont inexplicables, si la Patagonie n'a pas été une portion d'un vaste continent, maintenant caché par les mers et les glaces antarctiques.

Sauf à l'âge de Casamayor et du Cerro Negro, qui paraissent représenter l'aurore du Tertiaire, les Mammifères terrestres de la Patagonie sont très éloignés de ceux de l'hémisphère boréal. Tous les genres sont distincts, et la plupart le sont à tel point qu'on ne peut les faire rentrer dans les Ordres qui ont été établis pour les Mammifères de nos pays.

Non seulement les genres diffèrent, mais la marche de l'évolution n'a pas été la même. Dans mon *Essai de Paléontologie philosophique*, j'avais cherché en quoi ont consisté surtout les progrès du monde animal et j'avais considéré les progrès suivants : agrandissement du corps, multiplication des individus, différenciation des organes, augmentation de l'activité, de la sensibilité et de l'intelligence. Dans le mémoire que je présente aujourd'hui à l'Académie, je tâche de montrer qu'on ne peut constater ces progrès en Patagonie depuis l'Éocène jusqu'à la fin du Miocène. Tandis que la paléontologie de l'hémisphère boréal nous offre le spectacle d'un progrès continu, l'Amérique australe montre un arrêt de développement. A l'époque miocène, aucun animal n'y est devenu Ruminant, Pachyderme à doigts pairs, Solipède comme nos Chevaux, Proboscidien, Carnivore placentaire (Ours, Hyène, Chien, Chat), Singe anthropomorphe. Cela a duré jusqu'à l'époque actuelle ; car les Mastodontes, les Chevaux, les Cerfs, les Ours, les *Machairodus*, qui ont laissé leurs débris dans les couches pampéennes à côté des descendants des animaux tertiaires de la Patagonie, s'en éloignent trop pour qu'ils en aient été des transformations ; il n'est pas douteux qu'ils sont arrivés du Nord. Les faunes formées sur le sol de la Patagonie ne se sont pas laissé influencer par les nouveaux venus ; plutôt que de se modifier, plusieurs de leurs espèces sont mortes, attestant jusqu'à la fin la séparation du monde austral et du monde boréal.

Des faits analogues ont dû se passer en Australie, attendu que ses Mammifères n'ont guère dépassé les stades de nos genres éocènes. Eux aussi, quoique pour la plupart différents des types de la Patagonie, ils n'ont pas été transformés en Pachydermes à doigts pairs, en Solipèdes, en Ruminants, en Proboscidiens ; les animaux carnivores et herbivores sont restés à l'état marsupial, c'est-à-dire à l'état où sont nos placentaires dans les premières phases embryonnaires, l'allantoïde n'ayant pas eu un développement suffisant pour former un placenta ; il n'y a eu ni Hyènes, ni Ours, ni Chiens, ni Chats, ni Singes anthropomorphes.

Ainsi la surface terrestre se partagerait en deux parties : l'hémisphère boréal où le progrès s'est continué jusqu'à nos jours et où la vie s'est manifestée dans toute sa magnificence, les régions antarctiques où le monde animal a subi un arrêt de développement. Pourquoi ? Nous l'ignorons. Il y a là un nouveau problème qui se pose devant les savants voués à l'histoire de l'évolution des Etres.

Mon mémoire fait partie du nouveau recueil qui vient de paraître sous le titre d'*Annales de Paléontologie*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'emploi des oxydes métalliques comme catalyseurs d'oxydation*. Note de MM. **Paul Sabatier** et **Alphonse Mailhe** [1].

MM. Matignon et Trannoy ont publié dans les *Comptes rendus* du 28 mai 1906 une Note générale sur l'emploi des catalyseurs oxydants, où ils mentionnent la possibilité d'employer divers oxydes métalliques pour oxyder les substances organiques.

L'emploi des oxydes comme catalyseurs d'oxydation a été proposé déjà dans un grand nombre de cas. Toutefois, la publication indiquée nous oblige à dire quelques mots des recherches que nous poursuivons depuis plusieurs mois sur un sujet analogue.

Si, sur une traînée d'oxyde de cuivre, disposée dans un tube sur une grille, on dirige les vapeurs d'un carbure forménique entraînées par un courant d'oxygène, en élevant progressivement la température de l'oxyde, on voit, au-dessous de 200°, se manifester au début de la traînée d'oxyde, une incandescence qui se maintient indéfiniment quand on continue à

---

(1) Cette note a été déposée à la séance du 5 juin.

envoyer le mélange d'oxygène et d'hydrocarbure et on peut, sans la supprimer, cesser de chauffer le tube.

L'oxydation se produit dans les mêmes conditions avec incandescence permanente si on remplace l'oxyde de cuivre par l'oxyde de nickel, de cobalt, etc.

L'expérience réussit bien avec le méthane, ainsi qu'avec les divers carbures liquides, pentane, hexane, heptane. Le carbure forménique se trouve ainsi brûlé à peu près complètement avec production d'eau et d'anhydride carbonique : une petite portion est transformée en aldéhyde et acide forméniques correspondants, qui se condensent avec l'eau produite.

Nous continuons ce travail, en précisant les conditions du phénomène, et en étudiant particulièrement l'oxydation des hydrocarbures incomplets.

MICROBIOLOGIE. — *Production expérimentale de variétés transmissibles du bacille de la Tuberculose et de vaccins antituberculeux*, Note de M. S. **Arloing**.

I. On est bien convaincu aujourd'hui que le bacille de la tuberculose subit dans la nature des influences intra ou extraorganiques qui créent des variétés plus ou moins nombreuses et plus ou moins bien définies.

Même le bacille qui semble adapté à une espèce, le bacille humain, par exemple, présente de grands changements dans son pouvoir tuberculisant et infectant, comme je me suis efforcé de l'établir à diverses reprises depuis 1883.

Pourrait-on produire expérimentalement des variétés en partant d'un bacille donné emprunté au groupe des bacilles humains ?

Sans doute, il est est possible d'obtenir des bacilles plus ou moins affaiblis par le vieillissement des cultures, par l'action de certains agents physiques et chimiques. Mais l'affaiblissement est propre aux bacilles soumis à l'influence modificatrice ; il n'est pas régulièrement transmissible par voie de génération ; en outre, il atteint rarement au même degré tous les bacilles que l'on se propose de modifier ; de là des inégalités et des surprises lorsqu'on met les bacilles en rapport avec l'organisme vivant.

Je me suis efforcé de produire des variations transmissibles par filiation et aussi égales que possible chez tous les individus, par suite du nombre considérable des générations qui se succèdent dans une longue suite de cultures.

II. J'ai parlé pour la première fois, il y a huit ans, d'un bacille humain que j'avais habitué à végéter abondamment dans la masse d'un bouillon glycériné.

La souche de ce bacille a été empruntée à une culture sur milieu solide tout à fait caractéristique, tant au point de vue morphologique qu'au point de vue pathogénique. Par une sélection opérée parmi les cultures filles, j'ai fini par obtenir un bacille apte à vivre et à se multiplier dans la profondeur du bouillon.

Ce bacille s'est constamment entretenu dans mon laboratoire depuis 1898. On l'appelle couramment bacille tuberculeux homogène, nom assez impropre, se bornant à indiquer que ce bacille donne au bouillon où il végète un trouble uniforme.

Il a suffi qu'il s'accoutume à vivre pendant quelques générations dans ces conditions pour qu'il modifie profondément ses propriétés pathogéniques. J'ai beaucoup étudié ces propriétés seul ou en collaboration avec plusieurs de mes élèves, notamment M. Paul Courmont et MM. Fernand Arloing et Stazzi. Elles ont été publiées partiellement. Je ne les rappellerai pas toutes ici. Je parlerai simplement des remarques qui se rapportent à la production de l'immunité.

Or, ce bacille a perdu une très grande partie de son aptitude initiale à provoquer des tubercules, surtout lorsqu'il est introduit dans les veines, sous la peau ou dans les voies digestives.

A une dose déterminée, chez le veau, il provoque une réaction organique passagère, dont on peut saisir l'existence par des examens histologiques minutieux, et qui disparaît avec le temps. Bref, ce bacille réalise le desideratum exprimé à propos de la vaccination antituberculeuse, c'est-à-dire qu'il est entièrement résorbé dans l'organisme.

III. J'ai cherché ensuite si, partant de ce bacille, je ne parviendrais pas à obtenir une sous-variété transmissible aussi par voie de génération, en utilisant l'action d'une température dysgénétique sur le bacille humain. Ma tentative a été couronnée de succès.

En habituant le bacille à végéter à des températures graduellement croissantes, je suis parvenu à obtenir des cultures humaines homogènes qui se propagent à 43-44°.

Si on étudie sur le lapin le pouvoir pathogène de ces cultures comparativement à celui des cultures qui se font à 37-38°, on observe une modification considérable dont la manifestation principale consiste en une

survie de 80 à 100 jours du lapin inoculé dans le sang avec les nouveaux bacilles. L'histologie démontre aussi des différences sur lesquelles je ne puis insister aujourd'hui.

J'ai donc obtenu une seconde variété de bacille humain qui s'est fixée dès la huitième génération, dont les propriétés ressemblent, sauf l'intensité, à celles de la première.

IV. Dès 1902 et chaque année, j'ai pratiqué la vaccination antituberculeuse du veau à l'aide de ces bacilles avec autant de succès que par l'emploi des bacilles spontanément affaiblis ou affaiblis individuellement. A raison de leur mode d'obtention, de leur mode de propagation, de la modification transmissible de leur virulence, ils possèdent les caractères des vaccins tels qu'on les a conçus depuis les travaux de Pasteur sur l'atténuation du *bacillus anthracis*. Aussi, je me permets de les appeler des vaccins antituberculeux.

Je reviendrai une autre fois avec plus de détails sur leur action vaccinante.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un correspondant pour la Section d'Astronomie, en remplacement de M. Struve.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 46,

M. Edmund Weiss obtient 43 voix.
M. Kapteyn — 2 —
Il y a un bulletin blanc.

M. Edmund Weiss est élu correspondant de l'Académie.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de trois candidats qui devra être présentée à M. le Ministre du Commerce, de l'Industrie et du Travail pour la chaire de Géométrie descriptive vacante au Conservatoire des Arts et Métiers.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 55,

M. Maurice d'Ocagne obtient 28 voix.
M. Carlo Bourlet — 15 —
M. Lucien Lévy — 11 —
Il y a un bulletin nul.

Au deuxième tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat le nombre des votants étant 54,

M. Carlo Bourlet obtient 37 voix.
M. Lucien Lévy — 16 —
Il y a un bulletin nul.

Au troisième tour de scrutin, destiné à la désignation du troisième candidat, le nombre des votants étant 50,

M. Lucien Lévy obtient 27 voix.
Il y a 23 bulletins blancs ou nuls.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre du Commerce, de l'Industrie et du Travail comprendra :

En première ligne, M. **Maurice d'Ocagne.**
En seconde ligne, M. **Carlo Bourlet.**
En troisième ligne, M. **Lucien Lévy.**

PLI CACHETÉ.

Sur la demande des auteurs, un pli cacheté, déposé le 16 novembre 1905, est ouvert en séance par M. le Président.

Ce pli renferme la note suivante :

Sur l'allure du bassin houiller de Sarrebrück et de son prolongement en Lorraine française, par MM. **Jules Bergeron** et **Paul Weiss**.

Le bassin houiller de Sarrebrück forme une bande orientée sensiblement N.E.-S.O. Il s'étend de Nordfeld au N. jusqu'en Lorraine française à Martincourt (Meurthe-et-Moselle) et probablement encore au delà. Le terrain houiller n'affleure que dans la partie septentrionale, entre Benbach et la vallée de la Sarre. Il est recouvert en concordance au N. par le Permien inférieur et moyen qui vient s'appuyer directement contre le versant méridional du Hunsrück constitué par le Dévonien. Vers le S. O. il disparaît sous le secondaire et n'est plus connu que par de rares exploi-

tations et surtout par des sondages, dont les plus occidentaux sont ceux de la Lorraine française. Vers le S. il est interrompu brusquement suivant une ligne fictive passant par Neunkirchen et Sarrebrück. Cet accident est considéré généralement comme dû à une faille qui mettrait le houiller en contact avec les grès bigarrés.

Le bassin houiller de Sarrebrück n'a donc pas l'allure d'une cuvette, comme c'est plus souvent le cas pour les bassins houillers.

Des études récentes nous ont permis d'expliquer cette allure. Dans la concession de Frankenholz une galerie au rocher a rencontré sous le houiller, et séparés de lui par un épais brouillage, des grès renfermant des végétaux de l'étage autunien, d'après les déterminations de M. Zeiller. Ces grès forment un anticlinal sur lequel repose le houiller de Sarrebrück. Il y a là une disposition anormale, qui se rencontre d'ailleurs en plusieurs autres points.

A Petite-Rosselle, sous les couches inférieures du houiller qui plongent vers le N., une galerie au mur a traversé un épais brouillage, puis une puissante succession de couches d'âge indéterminé, enfin la série houillère moyenne répétée deux fois avec un plongement S. Il y a là encore recouvrement, mais cette fois ce sont des couches houillères qui sont recouvertes par d'autres couches houillères plus anciennes. Il en est de même à Merlenbach (concession de Sarre-et-Moselle). Enfin, à Abaucourt (Lorraine française) un sondage a rencontré à une grande profondeur des couches stéphaniennes ou westphaliennes supérieures, tandis que les sondages d'Atton et d'Eply, situés au N. du premier, ont traversé des assises du Westphalien inférieur et moyen, les plus anciennes étant les plus rapprochées du sondage d'Abaucourt. Étant données l'allure des couches dans le bassin de Sarrebrück et les cotes relatives de ces différents étages, il semble bien que les plus anciennes aient dû recouvrir les moins anciennes.

De cette série de faits, on peut tirer la conclusion que le bassin de Sarrebrück dans toute son étendue n'est qu'une immense nappe de recouvrement. Son bord méridional correspondrait à la crête d'un anticlinal du substratum; la nappe aurait persisté sur le flanc septentrional de cet anticlinal, tandis qu'elle aurait été enlevée par érosion sur son flanc méridional.

Cette hypothèse est confirmée par un certain nombre de faits ; d'abord l'allure des couches de houille et de schistes de la nappe : elles sont plissées, laminées, étirées au voisinage du substratum à Frankenholz. Puis dans tout le bassin il y a un grand nombre de failles très longues, traversant le bassin de biais et paraissant se rattacher à l'accident qui le limite vers le Sud ; elles déterminent ainsi une série de cassures obliques

fragmentant le terrain houiller en lambeaux comme autant d'écailles.

L'âge de la poussée est donné par le fait que la nappe comprend, outre le houiller, du Permien inférieur ; d'autre part les grès bigarrés reposent indifféremment sur le Westphalien, le Stéphanien et l'Autunien. Le mouvement est donc anté-triasique. D'après M. Leppla, il y aurait eu des dislocations sur le bord septentrional du bassin à la fin de l'Autunien. Il est vraisemblable que c'est à ce moment que se serait produit le charriage.

Étant donnée la disposition du bassin, la nappe n'a pu venir que du N. O. ou du S. E. Dans la première de ces directions se trouve le Hunsrück ; on ne connaît sur le bord méridional de ce massif que le Dévonien contre lequel s'appuie le Permien inférieur, sans interposition de carbonifère ; de plus, ce même Permien repose en concordance de stratification sur le houiller et a été charrié avec lui ; la nappe n'a donc pu venir du N. O. Par suite elle a dû venir du S. E. ; on connaît en effet le Carbonifère inférieur sur le versant occidental des Vosges, ce qui implique l'existence d'une dépression dans cette région au commencement de l'époque carbonifère. Il est vraisemblable qu'elle a persisté durant toute cette époque et qu'il s'y est déposé des sédiments houillers. En tous cas, la dépression qui aurait été occupée par le houiller s'est maintenue comme dépression durant le Permien et le Trias et une grande partie du Jurassique, puisque nous y trouvons les terrains correspondants.

Ces faits ont, au point de vue de la recherche de la houille en Lorraine française, une très grande importance puisqu'ils permettent d'espérer retrouver au S. de la région houillère connue, la partie du bassin d'où est venu la nappe qui correspond au bassin de Sarrebrück.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire Perpétuel** annonce à l'Académie le décès, survenu le 14 juin dernier, de M. G. Rayet, correspondant pour la Section d'Astronomie.

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Le tome IV des *Annales de l'Observatoire national d'Athènes*, publiées par M. D. Eginitis, directeur de l'Observatoire.

Cet ouvrage renferme les premières séries de mesures précises des éléments de magnétisme terrestre dont la détermination a été inaugurée

en Grèce en 1900, grâce à l'initiative de M. Eginitis, et poursuivie depuis lors d'une manière systématique. On y trouve l'exposé des méthodes suivies pour donner au travail la plus grande exactitude et les résultats obtenus dans cet ordre d'idées pendant les années 1900 à 1903.

Ce volume contient en outre les observations météorologiques et séismographiques accomplies à Athènes et dans un certain nombre d'autres stations durant la même période.

2° Le tome VII de l'*Inventaire général des richesses d'art de la France, Province, Monuments civils*, publié par le ministère de l'Instruction publique.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur la déformation de certaines surfaces tétraédrales*. Note de M. **G. Tzitzéica**.

Les résultats que j'ai obtenus autrefois au sujet des surfaces tétraédrales

$$(1) \qquad Ax^{\frac{2}{3}} + By^{\frac{2}{3}} + Cz^{\frac{2}{3}} = 1$$

peuvent être complétés de la manière suivante. Posons pour un point d'une surface (1)

$$x = P^{\frac{3}{2}}, \quad y = Q^{\frac{3}{2}}, \quad z = R^{\frac{3}{2}},$$

P, Q, R étant des expressions linéaires par rapport à deux variables u et v. L'élément linéaire de la surface aura la forme

$$(2)\ ds^2 = (au + bv + c)\,du^2 + 2\,(a_1 u + b_1 v + c_1)\,du\,dv + (a_2 u + b_2 v + c_2)\,dv^2,$$

avec les relations

$$(3) \qquad b - a_1 = 0, \quad b_1 - a_2 = 0.$$

Il en résulte que parmi les surfaces (1) il y en a ∞^2 applicables sur une d'entre elles. Nous trouverons plus loin la relation entre A, B, C qui caractérise un groupe de ces ∞^2 surfaces (1) applicables les unes sur les autres. Dans ce but nous simplifions l'élément linéaire (2), à l'aide des remarques suivantes :

1° A cause des relations (3) on peut écrire l'élément (2) sous la forme

$$(4) \qquad ds^2 = \frac{d^2\theta}{du^2}\,du^2 + 2\,\frac{d^2\theta}{du\,dv}\,du\,dv + \frac{d^2\theta}{dv^2}\,dv^2,$$

où $\theta\ (u,v)$ est un polynome du 3e degré en u et v, que l'on peut arrêter aux termes du 2e degré.

2° Pour appliquer à l'élément linéaire (4) la transformation

$$(5) \qquad u = \alpha u' + \beta v' + \gamma, \qquad v = \alpha' u' + \beta' v' + \gamma',$$

il suffit de l'appliquer à $\theta\ (u, v.)$

3° On peut à l'aide d'une transformation (5) réduire le groupe des termes du 3e degré de $\theta(u, v)$ à l'une des formes

$$\frac{1}{6}(u^3+v^3), \qquad \frac{1}{2}u^2 v, \qquad \frac{1}{6}u^3, \qquad 0;$$

en choisissant convenablement γ et γ' on peut par conséquent réduire l'élément (2) ou (4) à l'une des formes

$$(7) \quad \begin{cases} ds^2 = u\,du^2 + 2c_1\,du\,dv + v\,dv^2, \\ ds^2 = u\,du^2 + 2c_1\,du\,dv + c_2\,dv^2. \end{cases}$$

$$(8) \quad \begin{cases} ds^2 = v\,du^2 + 2u\,du\,dv + c_2\,dv^2, \\ ds^2 = c\,du^2 + 2c_1\,du\,dv + c_2\,dv^2. \end{cases}$$

Comme la courbure des éléments linéaires de la dernière ligne est nulle, ce qui n'est pas le cas des surfaces (1), on conclut que ces surfaces ont un élément de la forme (7) ou (8), où $c_2 \neq 0$, $c_2 \neq 0$. Dans (7) la constante c_1 est essentielle, dans (8) on peut faire disparaître c_2, en posant, par exemple $u = u_1\sqrt[4]{c_2}$, $v = \frac{v_1}{\sqrt{c_2}}$. On aura donc (7) et

$$(8') \qquad ds^2 = v\,du^2 + 2u\,du\,dv + dv^2$$

comme seuls éléments linéaires qui correspondent à des surfaces (1). Pour distinguer maintenant parmi ces surfaces, celles dont l'élément linéaire réduit est (7) de celles dont l'élément peut se réduire à (8'), nous remarquons d'abord que les expressions

$$D = \begin{vmatrix} a & b & c \\ a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \end{vmatrix}, \qquad \Delta = 4\begin{vmatrix} a & b \\ a_1 & b_1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} a & b \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}^2$$

se reproduisent, à la suite d'une transformation (5), multipliées respectivement par $(\alpha\beta' - \beta\alpha')^4$, $(\alpha\beta' - \beta\alpha')^6$; il en résulte que

$$I = \frac{\Delta^2}{D^3}$$

reste invariable pour toute transformation (5). On a pour (7), $I = -\frac{1}{c_1^3}$; pour (8'), $\Delta = 0$, donc $I = 0$; pour les deux $D \neq 0$.

Calculons maintenant I à l'aide de A, B, C. On peut poser, par exemple, dans (1)

$$x = u^{\frac{3}{2}}, \qquad y = v^{\frac{3}{2}}, \qquad z = \left(\frac{1 - Au - Bv}{c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

et former l'élément (2) correspondant. On trouve ainsi

$$(9) \qquad I = -\frac{4(A^6 + B^6 + C^6 - 2B^3C^3 - 2C^3A^3 - 2A^3B^3)^2}{9A^3B^3C^3}$$

Toutes les surfaces (1), pour lesquelles l'expression (9) de l'invariant I a une même valeur différente de zéro, ont un même élément réduit (7) et sont par conséquent applicables les unes sur les autres. De même, toutes

les surfaces (1) pour lesquelles on a

$$A^6 + B^6 + C^6 - 2B^3C^3 - 2C^3A^3 - 2A^3B^3 = 0$$

ou

$$A^{\frac{3}{2}} + B^{\frac{3}{2}} + C^{\frac{3}{2}} = 0$$

ont pour élément réduit (8′) et sont aussi applicables les unes sur les autres.

Ce qu'il y a d'important, c'est que l'on peut appliquer aux éléments (7) et (8′) la méthode de M. Weingarten. De plus, en posant dans (8′)

$$u = u_1\sqrt{2}, \quad v = v_1 - u_1^2$$

on trouve

$$ds^2 = dv_1^2 + 2(v_1 - 3u_1^2)\,du_1^2$$

qui rentre dans la classe des éléments linéaires étudiés par M. Goursat (Darboux, *Leçons*, IV, p. 326).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles dont l'intégrale générale est uniforme.* Note de M. **Gambier**, présentée par M. Painlevé.

M. Painlevé a donné une méthode qui permet de former les équations différentielles du second ordre à intégrale uniforme ou à points critiques fixes, et il a appliqué explicitement cette méthode aux équations *résolues en* y'', pour lesquelles les divers cas à considérer sont déjà extrêmement nombreux. Ayant commencé, sur les conseils de M. Painlevé, l'application de sa méthode aux équations du second ordre et *du second degré en* y'', j'ai été conduit préalablement à faire une revision minutieuse du tableau dressé par M. Painlevé pour les équations du 1er degré, et j'ai découvert ainsi une classe d'équations que M. Painlevé a laissé échapper dans son énumération. Ces équations, transformées au préalable d'une façon convenable, sont de la forme

$$\text{(E)} \qquad Y'' = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{Y'^2}{Y} + B(Y, X)Y' + C(Y, X),$$

où n est un entier supérieur ou égal à 2; j'ai énuméré complètement les équations correspondantes. Un certain nombre d'entre elles sont telles que, non seulement Y, mais aussi $Y^{\frac{1}{n}}$, est à points critiques fixes. Mais il en est d'autres pour lesquelles cette restriction n'est pas remplie, et ce

sont celles-là que M. Painlevé a omises dans l'application de sa méthode.

J'adopte ici les mêmes notations que M. Painlevé ; les lettres $ab...h$ désignent des fonctions analytiques de X, λ, μ des combinaisons algébriques de $ab...h$ et de leurs dérivées jusqu'à un certain ordre ; α, β des constantes numériques et ε le nombre 0 ou 1.

L'équation (E), d'après un résultat de M. Painlevé, doit être de la forme

$$Y'' = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{Y'^2}{Y} + \frac{aY^2 + bY + c}{Y}Y' + \frac{dY^4 + eY^3 + fY^2 + gY + h}{Y}$$

et l'on trouve, en appliquant les conditions ultérieures de M. Painlevé, que, sauf pour les valeurs 2, 3, 5 de l'entier n, a et d ou bien sont nuls tous deux, ou bien sont liés par la relation $d = -\frac{na^2}{(n+2)^2}$; de même sauf pour $n = 2$, c et h sont ou nuls tous deux ou liés par la relation

$$h = -\frac{nc^2}{(n-2)^2}.$$

Pour $n = 2$, a et d sont ou liés par les mêmes relations ou bien par l'une des deux suivantes : a nul, d quelconque ou bien $d = \frac{a^2}{2}$. Pour c et h, ils sont ou nuls tous deux ou bien c nul, h quelconque.

Pour $n = 3$, en dehors des cas généraux qui subsistent, on peut avoir $d = \frac{3a^2}{2}$ et de même pour $n = 5$, $d = 5a^2$.

En réunissant ces hypothèses, on est conduit à former 14 types d'équations dont l'étude conduit encore à regarder $n = 4$ comme valeur singulière. En dehors d'équations intégrables ou réductibles aux transcendantes définies par des équations différentielles du second ordre signalées par M. Painlevé, j'ai obtenu un type unique de transcendante nouvelle

$$y'' = \frac{y'^2}{2y} + \frac{3}{2}y^3 + 4xy^2 + 2(x^2 - \alpha)y + \frac{\varepsilon}{\beta y}.$$

On peut dans chaque cas, par une substitution $Y = \lambda(X)y$, $x = \mu(X)$, ramener l'équation (E) à un nombre fini de types canoniques que je vais énumérer ici pour n quelconque.

Premier type : n quelconque ; $a = 0$, $d = 0$. $c = 0$ $h = 0$.

Ces relations entraînent $e = 0$, sauf si n égale 2 ou 4, $g = 0$, sauf si $n = 4$.

On obtient d'abord les 4 types indiqués par M. Painlevé, un pour n quelconque, 3 pour $n = 2$, puis les 4 types suivants correspondant à $n = 4$:

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + 2q(x)y' + 3y^2 + (2q' - 3q^2)y$$

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + \frac{q'(x)}{2q(x)}y' + 3q(y^2 + 4y)$$

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + \frac{q'(x)}{2q(x)}y' + q[3y^2 + 2\alpha y + 1]$$

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + \frac{g'}{2g}y' + fy + g.$$

Dans ces 4 équations $y^{\frac{1}{2}}$ est aussi fonction à points critiques fixes; la transformation $y = z^2$ donne 4 équations qui rentrent précisément dans les types spéciaux à $n = 2$.

Les 3 premières se ramènent aux fonctions elliptiques, la dernière à une équation linéaire du 3e ordre.

Deuxième type : n quelconque, $d = -\frac{na^2}{(n+2)^2}$ $c = 0$ $h = 0$.

Ces relations entraînent $g = 0$, sauf pour $n = 4$.

$$y'' = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{y'^2}{y} + \frac{n+2}{n}yy' - \frac{y^3}{n} + q(y' - y^2) + ry$$

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + \frac{3}{2}yy' - \frac{y^3}{4} + \frac{q'}{2q}(y' - y^2) + ry + q.$$

La première se ramène à une équation de Riccati snivie d'une équation linéaire du 1er ordre, la seconde à une équation linéaire du 3e ordre.

[Je rappelle ici que pour les valeurs exceptionnelles de n on trouve d'abord les mêmes types que pour n quelconque, et en surcroît les types particuliers que je signale dans chaque tableau.]

Troisième type : n quelconque > 2, $a = 0$ $d = 0$ $h = -\frac{nc^2}{(n-2)^2}$.

Cela entraîne $c = 0$ sauf si $n = 4$.

$$y'' = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{y'^2}{y} + \frac{n-2}{n}\frac{y'}{y} + q(y' + 1) + ry - \frac{1}{ny}$$

q et r sont liés par une relation où leurs dérivées figurent algébriquement jusqu'à l'ordre $n - 2$; l'équation s'intègre par une équation de Riccati suivie d'une équation linéaire. On en a plus pour $n = 4$:

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + 2\left(s + \frac{s'}{s}\right)y' - 12s^3\frac{y'}{y} + 3y^2 + \left(9s^2 - 4s' - 5\frac{s'^2}{s^2} + 2\frac{s''}{s}\right)$$
$$y - 24s^3\left(2s - \frac{s'}{s}\right) - 144\frac{s^6}{y}$$

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} - \frac{q'}{q}\frac{y'}{y} + 3y^2 + \left(\frac{q'^2}{4q^2} - 12\frac{x}{q}\right)y - \frac{q'^2}{q^2}\frac{1}{y} \quad \text{où } q = 4x^3 - \varepsilon x - \alpha$$
$$\alpha = 1 \text{ si } \varepsilon = 0$$

$$y'' = \frac{3}{4}\frac{y'^2}{y} + 6q'\frac{y'}{y} + 3y^2 + 12qy - 12q'' - \frac{36q'^2}{y} \text{ avec } q'' = 6q^2 + x.$$

Les 2 premières se ramènent aux fonctions elliptiques et la dernière aux transcendantes $z'' = 6z^2 + x$.

4e *type : n entier quelconque* > 2, $d = -\frac{na^2}{(n+2)^2}$, $h = -\frac{nc^2}{(n-2)^2}$

$$y'' = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{y'^2}{y} + qyy' + r(y'+1) + \frac{n-2}{n}\frac{y'}{y} - \frac{nq^2}{(n+2)^2}y^3 + \frac{n(q'-rq)}{n+2}y^2 + sy - \frac{1}{ny}$$

q, r, s sont liés par une relation où leurs dérivées figurent algébriquement jusqu'à l'ordre $n-2$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation de Laplace à deux variables.* Note de M. **Georges Lery**, présentée par M. Humbert.

1. Soit une courbe algébrique C, de degré n, dont l'équation s'écrit

$$F(z, z') = 0,$$

en posant

$$z = x + iy, \qquad z' = x - iy.$$

Cette équation définit z' comme une fonction $\zeta'(z)$; $\zeta(z')$ étant l'imaginaire conjuguée, on peut dire que le point ζ est l'image de z par rapport à C.

Un point z a n images ; si z vient sur C, une de ses images arrive à se confondre avec lui : la fonction à n branches $\zeta'(z) - z'$ a donc une détermination nulle sur C. Ses points critiques sont les foyers et points multiples de C.

Soit z_0 un point donné dans une région R, limitée par une branche C_1 de la courbe ; la fonction

$$\sigma = \frac{1}{z - z_0} - \frac{1}{\zeta(z') - z_0}$$

est une solution de l'équation de Laplace, simplement infinie en z_0. Elle sera nulle sur C_1 et uniforme dans R si l'on prend pour ζ l'image qui se confond avec z sur C_1 et si cette détermination $\zeta(z')$ est uniforme dans R.

2. Supposons ces conditions remplies, et qu'en outre l'équation

$$\zeta(z') - z_0 = 0$$

n'ait pas de racine dans R ; la fonction σ qu'on vient de définir, introduite dans la formule de Green, permettra de calculer $\frac{\partial U}{\partial z_0}$ si l'on connaît U sur C_1.

Si l'équation précédente a des racines $z_1', \ldots, z'_p$ dans R, on prendra

$$\sigma = \frac{\Pi(\zeta' - z'_i)}{z - z_0} - \frac{\Pi(z' - z'_i)}{\zeta - z_0}.$$

En particulier, lorsque la courbe n'est pas circulaire, p a pour valeur 1 ; la

fonction précédente est régulière à l'infini et on peut l'utiliser même si la région R contient le point à l'infini.

Par exemple, la région extérieure à une ellipse E ne contient pas de foyers ; chacune des deux déterminations de ζ y est uniforme et l'on a

$$4\pi \frac{\partial U}{\partial z_0} = \frac{1}{\zeta'(z_0) - z'_1} \int_E U \frac{d\sigma}{dn} ds$$

ou, plus simplement,

$$2\pi i \frac{\partial U}{\partial z_0} = \frac{-1}{\zeta'(z_0) - z'_1} \int_E U d \frac{z' - z'_1}{z - z_0}.$$

3. Dans l'intérieur de l'ellipse, ζ n'est plus uniforme ; les deux images d'un point s'échangent quand il tourne autour d'un foyer. La solution est la suivante : on définit une suite de points

$$\ldots, \zeta_{-p}, \ldots, \zeta_{-1}, z, \zeta_1, \ldots, \zeta_p, \ldots,$$

dont chacun est image des deux voisins. La série

$$\sigma = \frac{1}{z - z_0} - \left(\frac{1}{\zeta_1 - z_0} + \frac{1}{\zeta_{-1} - z_0}\right) + \left(\frac{1}{\zeta_2 - z_0} + \frac{1}{\zeta_{-2} - z_0}\right) - \ldots$$

est uniformément convergente dans l'ellipse, nulle sur la courbe, infinie en z_0 seulement. C'est la fonction cherchée.

On voit sur cet exemple quelles formes différentes prend o, suivant que la région considérée contient ou non des foyers qui soient points critiques pour $\zeta(z')$.

La même méthode s'applique à une courbe C quelconque ; toute la difficulté revient à l'étude de la suite de points à introduire et des points limites de l'ensemble qu'ils forment.

PHYSIQUE. — *Sur la photographie du spectre infra-rouge.* Note de M. G. **Millochau**, présentée par M. Janssen.

Les résultats obtenus par M. Štefánik, qui a pu observer visuellement le spectre infra-rouge jusqu'à environ $\lambda 1 \mu$, en employant des écrans absorbant le plus possible les autres radiations, m'ont conduit à tenter l'étude photographique de cette même région du spectre, en utilisant une propriété bien connue des rayons infra-rouges.

J. Herschel, Draper, Fizeau, Claudet ont les premiers signalé que les radiations infra-rouges détruisent l'action photographique produite sur une plaque sensible préala-

blement insolée. Waterhouse en 1875, puis Abney en 1878, ont étudié particulièrement ce phénomène et Abney semble avoir démontré qu'il est dû à une action oxydante [1].

En interposant entre la lentille de projection et la fente du spectroscope, un écran rouge foncé constitué par une cuve, à lames parallèles, contenant une solution alcoolique de chrysoïdine, de vert malachite et de violet d'aniline, j'ai pu obtenir facilement des photographies de spectre solaire infrarouge jusqu'à Φ ; les spectroscopes employés contenant beaucoup de pièces optiques de verre, ne permettaient pas d'ailleurs de dépasser pratiquement cette limite.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie des épreuves fournies par des spectroscopes de dispersions différentes.

Ces épreuves ont été obtenues en insolant des plaques de marques diverses et en les exposant ensuite à l'action des rayons infra-rouges. Au cours des essais, j'ai pu remarquer que l'action des rayons infra-rouges est superficielle et ne semble pénétrer que très difficilement la couche de gélatino-bromure, alors que la lumière actinique qui sert à l'insoler la pénètre très profondément. Les meilleurs résultats seraient donc obtenus par l'emploi de plaques préparées spécialement, soit avec une couche très mince d'émulsion sensible, soit avec des émulsions colorées en rouge ou en jaune, afin d'empêcher la pénétration des rayons utilisés pour insoler la plaque.

Des essais faits en colorant des plaques Σ avec une solution concentrée de chrysoïdine ont été concluants à cet égard et les temps de pose peuvent être alors considérablement diminués.

L'emploi d'un écran rouge facilite beaucoup l'action spéciale des rayons infra-rouges, en éliminant la lumière diffuse actinique du spectroscope et rend plus pratique l'emploi de la photographie dans l'étude du spectre de ces radiations.

La méthode signalée par M. Štefánik est donc absolument générale et peut être employée non seulement à l'étude visuelle, mais aussi aux études photographiques, dans le spectre entier.

---

(1) Dans son ouvrage, *La lumière, ses causes et ses effets* (t. II, 1868, p. 59), E. Becquerel, après avoir passé en revue une série de recherches d'auteurs divers, sur l'action chimique de la lumière, dit déjà : « Ainsi, les effets présentés par les matières colorantes, comme par d'autres matières organiques, montrent que l'action de la lumière détermine, en général, la combinaison de l'oxygène avec un ou plusieurs éléments constituants de la substance. »

PHOTOGRAPHIE. — *Nouvelle méthode pour la photographie des médailles.* Note de M. **Eug. Demole**, présentée par M. Lippmann.

Il est aisé de distinguer, grâce à la vision binoculaire, si un objet est en creux ou s'il est en relief. L'objectif photographique est inhabile à établir cette différence. La photographie d'un objet se présentant en relief et du même objet se présentant en creux donnera deux épreuves où l'objet paraîtra en relief. En faisant à la presse à copier l'empreinte d'une médaille sur du papier de plomb mat et en photographiant cette empreinte du côté creux, non pas avec une plaque, mais avec du papier au bromure d'argent, on obtiendra le reproduction positive de la médaille, sans passer par le cliché négatif. Il convient d'éclairer l'empreinte obliquement et d'arrêter le développement lorsque la teinte de la surface de la médaille est suffisamment accentuée. Les parties en relief viennent seules en noir, tandis que les parties creuses restent blanches.

Cette méthode est fort rapide, mais elle présente plusieurs autres avantages. Une médaille peut rarement être photographiée directement, soit à cause des reflets, soit surtout à cause des taches qui, sur l'épreuve, entravent la bonne lecture du sujet. L'empreinte de la médaille que l'on fait sur papier de plomb mat ne peut pas utilement être photographiée du bon côté, par suite de l'épaisseur du métal et du manque de netteté qui en résulte On est alors contraint de faire une empreinte-matrice, d'y couler du plâtre délayé dans de l'eau, pour photographier enfin le double surmoulage qui en résulte : méthode longue et difficile que l'on évite par celle que je propose.

Si l'on veut reproduire par la photographie, et en vue d'un catalogue, des coins de médailles, de sceaux ou de cachets-matrices, pour obtenir une épreuve où le sujet soit redressé et lisible, on le photographiera avec du papier au bromure d'argent. Enfin, pour la reproduction photocollographique des médailles, destinée à l'édition, on fera sur plaque la reproduction négative du côté creux des empreintes et l'on imprimera sur gélatine bichromatée le cliché, sans avoir été obligé de procéder au renversement de la couche. De la sorte, on gagnera une opération sur la méthode ordinaire.

Les épreuves que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie sont des spécimens de ces divers travaux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la présence de l'or et de l'argent dans le Trias de Meurthe-et-Moselle.* Note de M. **Francis Laur**, présentée par M. H. Moissan.

Dans deux sondages que nous effectuons en Meurthe-et-Moselle à Raucourt, près Nomény et à Dieulouard, au sud de Pont-à-Mousson, nous avons constaté d'une façon à peu près constante la présence à teneurs faibles ou fortes des métaux précieux dans les sédiments.

Jusqu'ici, on n'avait pas constaté ce fait dans des formations aussi tranquilles et aussi épaisses sans apparence de filons même situés à de très grandes distances.

Le conglomérat du Transvaal seul, subordonné à la formation houillère, avait fourni l'exemple bien net d'une formation aurifère et sédimentaire à la fois.

C'est dans le grès infraliasique du sondage de Raucourt appartenant à la Société des Houillères de Lorraine n° 1 que l'argent est constaté pour la première fois en janvier à une teneur faible de 28 gr à la tonne de roche.

A partir de cet étage, nous nous trouvons dans le *Keuper* ou *marnes irisées* en présence d'une sorte de dépôt très puissant, d'origine chimique, à n'en pas douter. Les sédiments colorés d'une façon intense en vert, jaune, rouge sang, violet, rose, ressemblent bien plutôt à des précipités au sein d'une grande cuvette géologique qu'à des bancs charriés et classés par les eaux.

Des cristallisations se produisent au sein des masses argilo-siliceuses, tantôt c'est le gypse formant des cloisonnements dans tous les sens au sein des argiles, tantôt l'anhydrite, la vulpinite, les petits cristaux de quartz, la glaubérite, la magnésie, l'oxyde de fer et l'acide titanique (d'une façon constante à 1 et 2 p. 100 de teneur) sans compter le sel formant des bancs dont la somme atteint parfois 50^m.

Bref, cette cuvette saliférienne nous donne absolument l'impression d'une mer geyserienne au sein de laquelle ont cristallisé et se sont déposés une foule de minéraux durant l'évaporation.

On a dit ironiquement à propos de l'or qui se trouve dissous dans l'Océan que le meilleur moyen de l'extraire serait d'évaporer la mer à siccité.

Or, la mer triasique salée si développée dans le sous-sol de Meurthe-et-Moselle a été évaporée à siccité. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que nous rencontrions l'or et l'argent qui y étaient contenus en quantité dosable dans les dépôts.

En effet, à la profondeur de $250^m,50$ à Raucourt, au mur d'une couche de sel de 5^m d'épaisseur, nous avons fait analyser un échantillon découpé au fond et il a donné une petite teneur en or et en argent :

Or, 4^{gr} par tonne ;

Argent, 6^{gr} par tonne.

Ce premier résultat théoriquement intéressant seulement n'en était pas moins suggestif et nous avons continué à faire faire des analyses révélant toutes plus ou moins la présence des métaux précieux en quantités dosables, Comme nous avions observé que c'était dans les roches un peu siliceuses, contenant des grains de quartz, que la teneur s'élevait, nous avons fait analyser un calcaire gréseux à 582^m de profondeur dans le Muschelkalk qui a donné l'analyse suivante :

DOLOMIE GRÉSEUSE, 382 mètres.
Analyse sur minerai desséché à 100°

Silice	23,88 p. 100.
Oxyde de fer	0,18 —
Alumine	19,57 —
Phosphore	Traces.
Sulfate de chaux	7,85 p. 100.
Chaux	21,82 —
Magnésie	0,20 —
Or et argent	0,2284 —
Perte à la calcination	26,64 —
Or	39 gr. par tonne de minerai.
Argent	245 gr. —

Certes une teneur de 36gr d'or supérieure à celle des Mines du Transvaal où l'on exploite des roches à 6 ou 8gr d'or est faite pour surprendre.

Mais la teneur en argent de 245gr correspondant à la teneur d'un bon plomb argentifère est également très curieuse.

Si l'on observe en effet que le minerai subit une perte à la calcination de 26,64 p. 100, on pourrait par cette opération augmenter encore les teneurs ci-dessus d'un quart et avoir 45gr d'argent dans le minerai calciné, c'est-à-dire une roche valant 150 francs la tonne.

Il faut bien nous garder de compter cependant sur de pareils résultats, mais les autres analyses faites sur des roches moins propices et à un niveau plus bas ont toutes donné des indications intéressantes. Ainsi, toujours à Raucourt (Lorraine n° 1) :

A 465 mètres.	Or	6 grammes.
	Argent	1 —
A 467 mètres.	Or	4 —
	Argent	Traces.

Dans le sondage de Dieulouard, l'or n'a pas encore été constaté, mais l'argent y existe en assez forte quantité.

Voici une analyse :

ARGILES ROUGES DU SALIFÉRIEN
279 M. (DIEULOUARD)
Analyse sur minerai desséché à 100°

Silice	31,98 p. 100
Oxyde de fer	1,04 —
Alumine	16,86 —
Manganèse	Traces.
Sulfate de chaux	16,78 p. 100
Sulfate de soude	7,49 —
Chlorure de sodium	12,09 —

	Argiles rouges du saliférien 279 m. (Dieulouard) Analyse sur minerai desséché à 100°
	—
Chaux	4,55 —
Perte à la calcination	9,16 —
Or et argent	0,00236 —
Or	Néant.
Argent	2[illegible] gr. par tonne de minerai.

Il est à notre connaissance que dans d'autres sondages on a fait des analyses qui ont signalé, d'une façon indubitable, les métaux précieux.

En résumé, on ne peut dire encore aujourd'hui qu'une chose, c'est qu'il existe de l'or et de l'argent d'une façon normale dans les sédiments triasiques en Meurthe-et-Moselle et en Allemagne au delà de la frontière.

A quel état sont ces minéraux ? Sont-ce des minéraux ou des sels ? (Le chlorure de sodium lui-même a été reconnu argentifère.)

Quelles teneurs peuvent atteindre les roches ?

Ces questions ne peuvent être résolues avec des sondages qui apportent du fond des quantités trop faibles de matériaux pour prélever des échantillons un peu copieux. Néanmoins, nous avons cru intéressant d'attirer l'attention des chimistes et des chercheurs sur cette question.

Nous attendons des indications peut-être plus précieuses de deux horizons pyriteux qui existent dans le grès bigarré et dans le grès vosgien en Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du séléniure d'antimoine.* Note de M. **P. Chrétien**, présentée par M. A. Ditte.

Dans une précédente Note (1), j'ai étudié la décomposition du tri-séléniure d'antimoine par un courant d'hydrogène, et j'ai décrit à cette occasion deux composés nouveaux que j'ai préparés ; les sous-séléniures Sb^4Se^6 et le séléniure salin Sb^3Se^4 et j'ai examiné la courbe de fusibilité des mélanges d'antimoine et de son sulfure.

M. Pélabon a publié récemment (2) un travail en complet désaccord avec le mien. Guidé en effet par l'existence probable et préalablement reconnue des sous-séléniures, j'ai fait varier les proportions d'antimoine et de sélénium dans des limites très étroites

(1) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1105.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 207.

et cela m'a permis d'observer des élévations de température qui pouvaient très bien échapper à un observateur non prévenu.

Pour les dissolutions dont la concentration varie de 11 à 39 p. 100 de sélénium, M. Pélabon trouve deux températures de fusion à peu près constantes (566° et 518°), sans jamais avoir observé deux phases. On comprend difficilement l'existence de ces deux températures s'il n'y a qu'une phase et il semble étrange que des dissolutions dont les concentrations varient dans d'aussi grandes limites gardent un point de fusion constant.

En réalité voici ce qui se passe : lorsqu'à partir du point $Sb^4 Se^5$ on ajoute de l'antimoine, on ne tarde pas à observer deux températures de fusion, mais ces deux températures sont d'importances inégales et variables; de plus l'analyse de la masse, faite comme je l'ai indiqué, montre qu'il y a deux dissolutions de concentrations très différentes. On trouve par exemple dans une expérience

Partie moyenne.	Extrémité inférieure.	Températures de fusion.
Se 32,12 p. 100	12,69 p. 100	523° et 560°

L'existence de ces deux phases n'est due qu'à un mélange défectueux. J'ai en effet recommencé une nouvelle série de mesures en partant du point SbSc avec un mélange intense d'antimoine et de sélénium finement pulvérisés. Je n'ai pas obtenu deux phases au début, une seule température de fusion était observée ; mais, partant de ce point et ajoutant des proportions croissantes d'antimoine, je n'ai pas tardé à retrouver les deux phases. Recommençant alors plusieurs fois les mesures sur la même masse, chaque fois pulvérisée, un des deux points de fusion n'était plus représenté à la troisième opération que par un simple ralentissement dans la vitesse de refroidissement : par ce procédé on diminue progressivement la masse de la phase la plus riche en antimoine, tandis que la richesse de l'autre augmente. En fait la différence des points de fusion du dissolvant et de l'antimoine est de 100° environ, le dissolvant fond d'abord, l'antimoine tombe au fond du tube dans la partie conique, une fois là, le tube protecteur du couple, seul agitateur dont on dispose, est tout à fait insuffisant pour opérer le mélange.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Oxydations par l'air. Problème de la comparaison des vitesses.* Note de M. **André Job**, présentée par M. Troost.

J'ai signalé ici-même (5 janvier 1903) l'activité de quelques sels des terres rares comme excitateurs d'oxydation vis-à-vis de l'hydroquinone. M. Fouard

la signale de nouveau dans une Note récente (21 mai 1906) où il est visible qu'il n'a pas eu connaissance de ma publication. Cela m'engage à indiquer maintenant dans quel sens j'ai poursuivi mes recherches sur ce sujet. J'avais montré pourquoi il était prématuré de tenter une comparaison quantitative entre les activités des sels de divers métaux : leur activité dépend de leur dissociation hydrolytique, de sorte qu'il ne suffira pas de déterminer les vitesses des oxydations qu'ils provoquent, il faudra, en outre, pour comparer utilement les résultats, les rapporter à un même degré d'hydrolyse. Mais la détermination des vitesses constitue déja un problème difficile qu'on n'a jamais résolu ; à vrai dire il est entièrement nouveau, car on ne l'a même pas encore posé d'une façon précise.

Considérons un liquide qu'on a saturé d'oxygène en présence de l'air et supposons qu'on détermine tout à coup, au sein de ce liquide, une réaction qui consomme de l'oxygène libre. De plus imaginons que, par une agitation constante, on maintienne le liquide homogène et on favorise son contact avec l'air. Il se produit une absorption régulière d'oxygène et, si l'on opère dans un appareil clos muni d'un manomètre, on peut mesurer une vitesse apparente d'oxydation. Mais, pour que cette vitesse soit définie, il nous manque une donnée essentielle, c'est la concentration de l'oxygène libre dans le liquide. Cette concentration dépend à la fois du mode d'agitation et de l'avidité du liquide pour l'oxygène[1]. Qu'on prenne un autre liquide oxydable et qu'on l'agite dans les mêmes conditions, on observe encore une vitesse apparente d'oxydation, mais elle correspondra à une *autre* concentration *également inconnue* d'oxygène libre. Donc la comparaison de ces vitesses est illusoire et leur mesure n'est pas définie.

Pour éviter cette indétermination, *il faut arriver à maintenir le liquide saturé d'oxygène dissous*. On y parvient par une série d'essais où l'on augmente de proche en proche la surface d'agitation jusqu'à ce que la vitesse d'absorption du gaz atteigne une limite indépendante d'un nouvel accroissement[2]. Mais on est amené ainsi dans la plupart des

---

(1) En effet, rien ne prouve que nous ayons remplacé dans la dissolution tout l'oxygène consommé. Or, s'il y a un déficit d'oxygène dissous, la vitesse de réaction s'abaisse aussitôt jusqu'à ce qu'il y ait égalité entre l'oxygène qui réagit dans un temps donné et l'oxygène qui se dissout dans le même temps. Dès lors on observe bien une vitesse apparente d'oxydation, mais elle correspond à une concentration inconnue d'oxygène libre.

(2) Il ne suffit pas, pour cela, d'agiter plus violemment ; il faut qu'on puisse augmenter à coup sûr la surface d'agitation. C'est ce qu'on fait en brisant le liquide avec un nombre

cas, à produire une agitation extrêmement violente qui élève rapidement la température ; pour que les mesures de pression restent praticables et aussi pour que la vitesse d'oxydation soit rapportée à une température bien connue, on est obligé de compenser rigoureusement l'échauffement en refroidissant l'appareil par un courant d'eau. Je décrirai complètement dans un mémoire détaillé le dispositif que j'ai adopté.

Cette difficulté étant résolue, il reste à écarter une autre cause d'indétermination. Quand on étudie de près une oxydation provoquée (exemple, celle de l'hydroquinone sous l'influence de l'acétate de manganèse, on s'aperçoit que, même dans un liquide saturé d'air, l'absorption d'oxygène se ralentit dès le début de l'expérience. Si donc on veut saisir une vitesse d'oxydation caractéristique du liquide, il faut la déterminer *à l'origine du phénomène*.

Cela exige encore une technique spéciale. — D'abord il est nécessaire que l'origine du phénomène soit elle-même définie. Il faut donc faire le mélange de la solution d'hydroquinone avec son excitateur à l'instant même où les mesures commencent et assez brusquement pour que la durée de la diffusion soit négligeable. Ensuite il faut que les mesures soient assez délicates pour qu'on puisse tracer avec certitude la courbe des pressions en fonction du temps et trouver sa tangente à l'origine. On ne peut guère y parvenir par l'observation directe, mais j'y ai réussi par l'inscription graphique. Un manomètre enregistreur extrêmement sensible (exemple, une capsule de Marey) est relié à l'appareil d'agitation. Celui-ci étant clos, l'agitateur mis en mouvement et le régime de température établi, le manomètre indique une pression constante. Dès que le mélange des réactifs est effectué il accuse aussitôt l'absorption d'oxygène et trace la courbe d'oxydation.

D'après ce qui précède, on voit qu'il ne faut parler qu'avec une extrême réserve des vitesses d'oxydation par l'air. Elles sont très difficiles à saisir. Les mesures, même relatives et de simple comparaison, qu'on en fait le plus souvent sont illusoires. Elles ne deviennent valables que si l'on s'impose des règles très sévères qui exigent une technique expérimentale très délicate. C'est ainsi que j'ai dû concilier les conditions suivantes : agitation très violente du liquide avec l'air dans un appareil hermétiquement clos, température rigoureusement constante, déclenchement brusque de la réaction oxydante, inscription graphique extrêmement sensible des pressions. En raison de ces difficultés et même après de très nombreuses expériences, je ne donnerai pas encore de constantes numériques définitives. Mais les

---

variable de palettes disposées le long d'un axe qui, à l'état tranquille, est situé dans le plan du niveau.

graphiques que j'ai obtenus sont très concordants [1] et permettent une analyse très serrée des phénomènes; ils m'ont déjà révélé dans l'étude de l'hydrolyse des données intéressantes. Aussi puis-je espérer que je n'ai pas élaboré ni décrit inutilement cette nouvelle méthode de recherches.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Equilibres hétérogènes : Formation du chlorure de phosphonium, du carbamate et du sulfhydrate d'ammonium.* Note de M. **E. Briner**, présentée par M. G. Lemoine.

Nous exposons ici les résultats des expériences faites pour vérifier les considérations théoriques de la Note du 28 mai 1906 (p. 1214), à laquelle nous nous reportons pour les notations et l'appareil employé.

Les volumes des deux gaz mis en présence sont indiqués dans les deux premières colonnes; les trois colonnes suivantes contiennent la température, la pression et le volume du système :

Système ($HCl + PH^3$).

PH^3	HCl	t	p	V	$K = p_1 p_2$	$\pi = \sqrt{4K}$
cm³	cm³		mètres de mercure Hg.	cm³		
23,7	7	0°	6,40	3,08	7,0	5,3
id.	id.	11°,2	11,85	1,64	22,1	9,4
11,3	22,3	0°	5,97	3,35	7,4	5,4
9,7	22,5	0°	6,19	3,38	7,9	5,6

La concordance entre les tensions de dissociation π du chlorure de phosphonium, calculées pour les trois mélanges à 0°, est satisfaisante, eu égard aux nombreuses causes d'erreur. La chaleur q dégagée par la réaction : (HCl gaz + PH^3 gaz = PH^4 T Cl sol. + q), déduite de la formule de van't Hoff, est 16 cal.

Système ($CO_2 + 2\,NH_3$).

Cette réaction réversible n'a été étudiée par Horstmann et Isambert [2] que sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Nous avons mesuré d'abord directement les tensions suivantes de dissociation π (en mètres de mercure) du carbamate d'ammonium jusqu'à 200° environ. Il fond vers 152° : c'est donc le point triple de ce système.

---

(1) Ils accusent à $\frac{1}{20}$ près, environ, la dose d'oxygène absorbée dans la première minute de la réaction, même quand cette dose est inférieure à 1^{cm^3} pour 100^{cm^3} de liquide.

(2) *Comptes rendus*, t. XCVI, 1883, p. 340; *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVII, p. 48, 1877.

t	77°,2	98°,5	106°	114°,5	130°,2	152°	183°	196°
π	2,27	6,4	9,6	14,2	29,2	63,3	119	167°

Voici les vérifications des relations théoriques :

CO^2	NH^3	t	p	V	$K = p_1 p_2^2$	$\pi = \sqrt[3]{\frac{27K}{4}}$	π OBSERVÉ
cm³	cm³		mètres de mercure	cm³			
34,1	22,1	77°,2	2,62	16,5	1,5	2,2	2,3
id.	id.	98°,5	8,26	4,8	37,8	6,3	6,4
9	31,1	77°,2	2,83	13,1	1,7	2,2	2,3
id.	id.	98°,5	6,78	4,8	41,3	6,5	6,4
3	30,0	77°,2	2,71	10,4	1,5	2,2	2,3

Les valeurs de π observées et calculées concordent d'une façon satisfaisante. Il n'en est plus de même aux pressions supérieures, comme nous l'ont montré d'autres mesures qui seront publiées ultérieurement. D'après les développements de la Note précédente, cela s'explique par le fait qu'alors la pression partielle des molécules gazeuses $CO^2 (NH^3)^2$ n'est plus négligeable.

Système : $(NH^3 + H^2S)_1$.

Pour ce système (¹), il faut distinguer les équilibres avec excès d'ammoniac de ceux avec excès d'hydrogène sulfuré. Ces derniers ne donnent pas naissance à d'autre corps que le sulfhydrate et suivent les règles générales que nous avons indiquées : à partir d'une certaine pression, pv se maintient constant et correspond à l'excès de H^2S sur NH^4HS. Lorsque l'ammoniac est en excès, et si la pression est suffisante, le phénomène se complique d'une absorption de NH^3 par le sulfhydrate formé, absorption qui, dans les conditions de température où nous avons opéré, donne lieu à la production d'un liquide (²).

Les tensions de dissociation du sulfhydrate déduites de l'observation du minimum sont pour $t = 0°$: $\pi = 90^{mm}$; pour $t = 23°$, $\pi = 432^{mm}$.

Le point triple du système (point de fusion de NH^4HS en tube scellé) est à 120° environ.

Voici les vérifications des relations théoriques :

(¹) Ce système a été étudié par Isambert (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 919; t. XCIV, p. 958) aux pressions inférieures à 1^{atm}.

(²) Troost (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 1267) a signalé des composés ($NH^4HS + n\,NH^3$) se formant à basse température en présence d'un excès de NH^3.

H^2S	NH^3	t	p	V	$K=p_1p_2$	$\pi=\sqrt{4K}$	π observé (Isambert).
cm³	cm³		mètres de mercure	cm³			
26,5	10	22°	0,582	29,3	0,04	0,41	0,41
id.	id.	34°	1,081	18,8	0,19	0,87	0,85
id.	id.	54°,8	3,3	7,7	2,06	2,87	—

En raison de la formation de composés ($NH^5HS + n\ NH^3$), les systèmes avec excès de NH^3 ne se prêtent pas aux vérifications théoriques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la pression osmotique dans le colloïde hydrochloroferrique.* Note de M. **G. Malfitano**, présentée par M. Emile Roux.

Quand l'on filtre une préparation de colloïde hydrochloroferrique, obtenue en chauffant à 115°-120° pendant quinze minutes une solution de $F^2\ Cl^6$ à 5 p. 1000, il reste au fond du sac en collodion, malgré la pression intérieure correspondante par exemple à 2^m d'eau, un résidu liquide [1]. Si après avoir maintenu la pression intérieure jusqu'à ce que le volume devienne limite, on remet l'appareil à la pression ordinaire en laissant le sac en contact par son extrémité inférieure avec le liquide filtré, celui-ci rentre dans le sac et le niveau s'élève à l'intérieur.

M. Jacques Duclaux [2] a conclu de ces faits que la micelle colloïdale a une pression osmotique propre ; il a essayé de la mesurer en fonction de la concentration et il a trouvé que la pression augmente de 1 à 80 quand la concentration varie seulement de 1 à 18.

La notion de pression osmotique dans les solutions est déduite des faits expérimentaux suivants : 1° Une solution contenue dans une cellule à parois semi-perméables plongée dans une quantité illimitée du dissolvant tend à augmenter son volume ou sa pression. La pression est inversement proportionnelle au volume, donc directement proportionnelle à la concentration ; 2° la pression développée par les molécules d'une matière donnée est indépendante de la présence d'unités physiques de nature différente ; 3° Van't Hoff a montré le lien théorique qui existe entre la notion de pression des gaz et celle de pression osmotique des solutions. Dans un cas et dans l'autre la pression est le résultat du mouvement qui anime les unités physiques dans lesquelles les corps se divisent. Les ions et les molécules

(1) *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1245 ; séance du 8 mai 1905.
(2) *Ibid.*, t. CXL, p. 1544 ; séance du 5 juin 1905.

avaient été en effet reconnus expérimentalement capables de se déplacer librement par diffusion.

Nous allons chercher à vérifier dans les solutions du colloïde hydrochloroferrique les faits expérimentaux énoncés :

I. La micelle peut-elle diffuser dans son milieu intermicellaire? Quand l'on filtre une solution assez étendue et par conséquent bien transparente, on voit la matière colloïdale s'entasser au fond du sac où elle forme une couche nettement distincte du reste de la liqueur. On peut laisser tout en état, après un temps très long, rien n'est changé. Les micelles, bien qu'elles soient riches en Cl et de petites dimensions, ne diffusent pas. Il suffit cependant d'agiter la préparation pour obtenir de nouveau une liqueur homogène et indéfiniment stable. Un phénomène dont la signification paraît la même se produit quand l'on filtre des solutions assez épaisses, les portions en contact avec la membrane se concentrent et le liquide ne passe plus, la filtration reprend aussitôt que l'on mélange le contenu du filtre.

La vitesse de diffusion de la micelle du colloïde hydrochloroferrique n'est pas appréciable. Au moyen de l'ultra-microscope on a pu constater que l'amplitude et la vitesse de déplacement des micelles de ce colloïde sont de l'ordre du mouvement brownien [1].

II. La pression développée par le colloïde hydrochloroferrique ne peut être mesurée avec exactitude parce qu'elle n'est appréciable que dans le cas de liquide très concentrés et ceux-ci doivent être agités constamment pour qu'ils restent homogènes quand un déplacement du liquide intermicellaire a lieu. Dans les liquides moins concentrés elle devient inappréciable, mais l'augmentation du volume du colloïde, si l'on a soin de maintenir le niveau intérieur égal au niveau extérieur, devrait être illimitée, bien que de plus en plus lente.

Soit un litre d'une préparation colloïdale obtenue en partant de la solution primitive, celle dont j'ai parlé en commençant, qu'on met à filtrer sous la pression de $1^{m},50$ d'eau. L'on recueille d'une part le liquide intermicellaire qui est une solution de HCl voisine de $\frac{1}{1000}$ N et d'autre part le colloïde très concentré contenant pour cent : 18^{gr} de Fe et 1,7 de Cl et laissant après dessiccation à 105°-110° un résidu sec de 31^{gr}.

10^{cm^3} de ce colloïde contenu dans un sac en collodion plongé dans le liquide intermicellaire résorbent assez rapidement le liquide extérieur ; au bout de 24^{h} les variations

(1) Cotton et Mouton. *Revue générale des Sciences*, 15 déc. 1903.

n'étant plus sensibles, l'écart de niveau est de 11^{cm} et le volume intérieur de 28^{cm^3}. On rapproche alors le niveau intérieur de l'extérieur, ainsi une nouvelle quantité de liquide entre et au bout de plusieurs jours bien que l'écart de niveau ait été maintenu autant que possible égal à 0, le volume intérieur ayant atteint 49^{cm^3} n'augmente plus.

De même une solution préparée en diluant 2^{cm^3} du colloïde primitif avec 8^{cm^3} de son liquide intermicellaire, placée dans les conditions sus-mentionnées, de façon que le niveau intérieur soit aussi peu que possible plus élevé, ne résorbe pas du tout le liquide extérieur, et le volume ne paraît pas varier d'une manière sensible, même après un temps très long.

De sorte que la matière colloïdale dont la composition peut être représentée par la formule suivante en $\frac{\text{atomes-grammes}}{1.000}$ par litre 0,0991 $[H(Fe^2O^6H^6)2.2]Cl + 0{,}0001\ HCl$ n'exerce plus aucune pression. Ce résultat est remarquable si l'on songe surtout que la solution : 0,4955 $[H(Fe^2O^6H^6)2.2]Cl + 0{,}0001\ HCl$, c'est-à-dire cinq fois plus forte en colloïde, développe une pression d'au moins $1^m,50$ d'eau.

La pression développée par les micelles du colloïde hydrochloroferrique dans leur milieu diminue plus rapidement que la concentration, elle devient nulle quand la quantité de micelles en solution est encore considérable.

III. La pression, ou mieux la capacité du colloïde hydrochloroferrique à retenir le liquide intermicellaire sous une pression donnée et à en résorber si la pression diminue, dépend aussi bien de la composition des micelles que de celle du liquide intermicellaire.

Toutes choses étant égales d'ailleurs, le volume limite occupé par ce colloïde diminue avec la teneur en Cl des micelles. Le résidu de la filtration se laisse essorer d'autant mieux qu'il est plus pauvre en Cl et dans mes expériences quand la composition des micelles est de $\frac{1\ Cl}{6\ Fe^2}$ le résidu est déjà pâteux.

Pour des micelles de mêmes compositions le volume limite diminue au fur et à mesure que la concentration en HCl du liquide intermicellaire augmente. Si l'on plonge des sacs contenant les mêmes quantités du même colloïde dans des solutions de différentes concentrations en HCl on voit que le liquide à l'intérieur augmente d'autant plus que le liquide extérieur est moins concentré.

L'on voit donc que la pression développée par le colloïde n'est pas indépendante de la composition du milieu, comme cela se vérifie pour les matières à l'état moléculaire.

Des faits que je viens d'exposer il résulte : 1° La pression ou mieux la force d'expansion qui se manifeste dans les solutions concentrées de colloïde hydrochloroferrique, séparées par une membrane semi-perméable du

liquide intermicellaire, ne paraît pas liée à la mobilité des micelles; 2° cette force d'expansion apparaît limitée; 3° elle dépend de la quantité d'électrolyte par retenue les micelles et de celle qui se trouve libre dans le liquide intermicellaire.

J'envisage ces phénomènes de la façon suivante : les micelles restent uniformément dispersées dans le liquide par la répulsion qu'elles exercent les unes sur les autres, grâce à la charge de l'ion H qu'elles tiennent englobé et aussi par l'attraction de l'ion Cl qui les accompagne; naturellement cela autant que le couple HCl qui fait partie du colloïde peut rester dissocié. La micelle tend à occuper un volume donné du liquide qui est en rapport direct avec sa richesse en Cl et en rapport inverse avec celle du liquide intermicellaire. Si, par la filtration au travers d'une membrane semi-perméable, on diminue le volume occupé par la micelle une pression se manifeste et celle-ci, pareillement à ce qui se produit dans un ressort tendu, augmente plus rapidement que la diminution de volume ne comporterait si l'on avait affaire à des unités physiques comme les ions ou molécules qui agissent par leur force cinétique. Les résultats de l'examen cryoscopique confirment la conception que je viens d'exposer.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Recherches sur les aciers au cuivre.* Note de M. **Pierre Breuil**, présentée par M. Maurice Levy.

Il n'a pas été fait, à notre connaissance, d'études méthodiques sur les aciers au cuivre en vue de leur application à l'industrie. Mushet, Ball et Wigham, Campbell, Arnold, Stead n'ont abordé que certains points spéciaux de ces études. Nous nous sommes attaché à les entreprendre sur les conseils de M. Vanderheym et avec le généreux concours des Forges et Aciéries de Firminy. Nos essais ont consisté à faire fabriquer et à étudier des lingots à carburation progressive contenant des teneurs en cuivre également progressives. Tous ces alliages sont actuellement fabriqués et pour la plupart étudiés. Nous donnons ci-après les résultats que nous avons obtenus avec les séries les moins carburées, les autres suivront sous peu.

Les premières séries étudiées que nous appellerons A et B avaient la composition suivante :

Série A

	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbone	0,168	0,158	0,156	0,156	0,165	0,103	0,173	0,150
Manganèse	En aucun cas le manganèse n'a été supérieur à 0,230, il oscillait généralement entre 0,10 et 0,15.							
Silicium	Teneur maximum		0,316	Teneur moyenne		0,220		
Phosphore		—	0,029		—	0,020		
Soufre		—	0,018		—	0,015		
Cuivre (pied du lingot)	0,0	0,490	1,005	2,015	3,997	8,050	15,97	31,92
— (tête du lingot)	0,0	non dosé	non dosé	non dosé	3,960	7,950	15,91	32,

Série B

	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbone	0,336	0,390	0,400	0,389	0,368	0,372	0,412	0,282
Manganèse	En aucun cas le manganèse n'a été supérieur à 0,230, il oscillait généralement entre 0,10 et 0,15.							
Silicium	Teneur maximum		0,316	Teneur moyenne		0,220		
Phosphore		—	0,029		—	0,020		
Soufre		—	0,018		—	0,015		
Cuivre (pied du lingot)	0,0	0,505	1,005	2,025	4,009	7,960	16,015	Voir
— (tête du lingot)	0,0	non dosé	non dosé	non dosé	3,985	7,910	15,985	ci-après

Les analyses ont été faites en prenant des échantillons au pied et à ta tête des lingots et on peut reconnaître par leurs résultats que pour l'acier doux (série A) lè cuivre est uniformément réparti dans chaque lingot ; il en est de même pour la série B mi-dure sauf en ce qui concerne le lingot à 32 p. 100 de cuivre. Dans ce dernier on constatait une liquation très marquée ; le lingot se divisait à peu près en deux parties, l'une située près de la tête contenait 34,2 p. 100 de cuivre au centre et 21,2 à fa surface, l'autre contenait 74,8 p. 100 de cuivre au centre et 24,4 à la surface et était située vers le pied du lingot qu'elle avait pu atteindre parce que plus riche en cuivre et par suite plus lourde que l'autre.

Les cassures des lingots des deux séries ne contenant pas plus de 4 p. 100 de cuivre étaient sans aucune coloration ; à partir de 8 p. 100 de cuivre elles montraient une coloration rouge d'autant plus intense que la teneur du cuivre était plus grande. Les cassures de ces derniers lingots avaient une structure bacillaire près de leur surface que les autres lingots ne présentaient pas.

Tous les lingots ne contenant pas plus de 4 p. 100 de cuivre ont pu être laminés ; les autres n'ont pu subir ce travail de façonnage, ils étaient rouverains. Ces faits concordent avec les constatations de Stead et d'autres auteurs. La dureté de ces lingots déterminée par la méthode de Brinell croit avec la teneur en cuivre ; les chiffres suivants sont des moyennes :

Série A

0 p. 100 Cu		143
0,5	—	143
1	—	160
2	—	175
4	—	240
5	—	240
16	—	255
32	—	217

Série B

0 p. 100 Cu		200
0,5	—	195
1	—	207
2	—	250
4	—	280
8	—	360
16	—	311
32	—	311 dans la partie acier. 80 à 130 dans la partie cuivreuse.

Le cuivre élève donc considérablement la dureté de l'acier ; les résultats des autres essais le confirmeront.

Points singuliers. — Sauf les essais de M. Osmond nous ne connaissons pas d'autres expériences relatives aux points singuliers de l'acier au cuivre. Nous avons étudié à ce point de vue tous les précédents lingots au moyen du couple thermoélectrique Le Chatelier et avec un galvanomètre enregistreur Callendar. Les courbes dérivées des courbes de refroidissement d'après la méthode de M. Osmond sont remplies de zigzags qui ne sont pas dus au fonctionnement de nos appareils comme des essais répétés nous l'ont prouvé. Si l'on tient compte seulement des points les plus accusés on aboutit aux constatations suivantes :

Série A

0 p. 100 Cu	AR—2, vers 780°. AR3, 870°. AR4, 1005°
1 —	AR2, 715°. AR3, 850°. AR4, 980.
2 —	AR1, 655°. AR2, 730°. AR3, 820°. AR4, 1000°.
4 —	AR1 et AR2 ?, 670°. AR3, 780°.
8 —	AR0, 510°. AR1, AR2, AR3 ??, 730° (point long). AR4, 980°.
16 —	Point très long à 740°. Les autres nous paraissent incompréhensibles. Point à 1040° correspondant à la fusion du cuivre libre ou d'un alliage cuivreux.
32 —	Point très long à 675°. Les autres nous paraissent incompréhensibles. Point à 1040° correspondant à la fusion du cuivre libre ou d'un alliage cuivreux.

Série B

0 p. 100 Cu	AR3, 950°.		AR2, 780°	AR1, 720° (court).	
1 —	AR3, 980°.		AR2, 725°	— 680° (pl. long que le précéd.)	
2 —	AR3, 980°.		— 730°	— 680°	—
4 —	AR3, 980°.	AR3 *bis*, 872.	AR2, 750°	— 678°	—
8 —	AR3, 975°.	— 865°.	— 700°	— 645°	— Point vers 1040° correspondant à la fusion du cuivre libre ou d'un alliage de cuivre et de fer très fortement cuivreux
16 —	AR3, 975°.	— 872°.	— (670 et 700°)	— 630°	—
32 partie acier	AR3, 975°.	— 850°.	— 680°	— 660°	—

La série A ne nous permet pas de tirer des conclusions fermes, cependant le cuivre nous paraît faire grossir le point AR1 et baisser AR3, conformément aux constatations de M. Osmond; pour la série B, les essais montrent nettement que le point AR1 baisse beaucoup quand la teneur en cuivre augmente et ce point grossit; le point trouvé à 975-980° pour tous les aciers nous paraît correspondre à la séparation de la cémentite comme Arnold le suppose pour les aciers ordinaires. AR2 baisse avec l'augmentation du cuivre. Tous ces alliages sont magnétiques à froid, même la partie liquatée fortement cuivreuse de l'alliage de la série B à 32 p. 100 de cuivre (qui l'est peu d'ailleurs).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mélézitose et turanose.* Note de M. **Georges Tanret**, présentée par M. Armand Gautier.

Le mélézitose a été découvert en 1858 par M. Berthelot [1] et rangé par lui dans la classe des saccharoses. En 1889, M. Alekhine [2] a vu qu'il se dédouble par hydrolyse faible en une molécule de glucose et une molécule de turanose; celui-ci, à son tour, hydrolysé complètement, donnerait deux molécules de glucose : le mélézitose serait ainsi formé de trois molécules de glucose.

Quand on chauffe le mélézitose avec un acide minéral étendu, son pouvoir rotatoire baisse peu à peu jusqu'à n'avoir plus que celui du glucose : comme à partir de ce moment la liqueur va en se colorant de plus en plus, on en avait conclu que le mélézitose se transforme uniquement en glucose et que la coloration produite était due à l'altération de ce dernier. Mais en continuant à chauffer à 100° en matras scellé une solution de mélézitose dans SO^4H^2 à 1 p. 100 comparativement avec une solution semblable de glucose, j'ai vu le pouvoir rotatoire du mélézitose s'abaisser au bout de 5 heures jusqu'à moitié de celui du glucose, tandis que la rotation du glucose n'avait pas changé sensiblement. La diminution de pouvoir rotatoire n'était donc pas due à la destruction du glucose. D'autre part le mélézitose inverti donnait de façon intense avec la résorcine et HCl la réaction de Selivanoff caractéristique des cétoses : il y avait donc eu vraisemblablement mise en liberté d'un sucre cétonique à pouvoir rotatoire soit plus faible que celui du glucose, soit plutôt lévogyre. Ce cétose,

(1) Berthelot, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 224.

(2) Alekhine, *Annales de Physique et de Chimie*, 6e série, t. XVIII, p. 532.

que j'ai réussi à isoler, est le lévulose : il est contenu dans la molécule du turanose.

Préparation du turanose. — L'hydrolyse ménagée du mélézitose par les acides minéraux étendus risque de dépasser le stade turanose : pour effectuer cette hydrolyse, j'ai employé l'acide acétique. On chauffe donc le mélézitose pendant deux heures au bain-marie bouillant avec de l'acide acétique à 20 p. 100. On élimine l'acide par épuisement à l'éther. Le mélange sucré est alors additionné de levure. La fermentation d'abord rapide se ralentit brusquement : on la laisse encore se prolonger quelques jours, puis on l'arrête. Le glucose est ainsi détruit le premier ; et pendant qu'une petite partie du turanose est consommée par la levure, les dernières traces de glucose disparaissaient. On passe au noir ; on concentre en un sirop qu'on épuise d'abord à froid par un mélange d'alcool absolu et d'éther pour enlever la glycérine et les acides gras formés, puis par l'alcool absolu bouillant. L'alcool est concentré graduellement; il laisse par refroidiesement déposer le turanose qu'on dessèche sur l'acide sulfurique.

Composition. Propriétés. — Le turanose ainsi obtenu se présente au microscope sous l'aspect de grains arrondis, transparents, dépourvus de structure cristalline. Il est extrêmement hygrométrique. C'est une combinaison de turanose et d'alcool. L'analyse du corps desséché dans un courant d'air sec à 55-58°, sa perte d'alcool à 100°, sa cryoscopie (qui donne le poids moléculaire d'un mélange d'alcool et de turanose) concourent pour lui faire assigner la formule $C^{12}H^{22}O^{11}, \frac{1}{2}C^2H^6O$.

Cet alcoolate fond à 60-65°. A 100° il se boursouffle aussitôt en perdant son alcool. Le sucre ainsi desséché a donné à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$. La cryoscopie, faite avec des solutions à 8,4 et 2 p. 100, a donné pour son poids moléculaire les valeurs M = 301, 326 et 333 [M théorique : 342].

Le pouvoir rotatoire du turanose, rapporté au corps séché à 100° et pris en solutions aqueuses de 5 à 10 p. 100, a été trouvé égal à $[\alpha]_D = +71°,8$. Il n'y a pas de birotation. Son pouvoir réducteur est de 60, celui du glucose étant 100.

Constitution. — Le turanose hydrolysé donne un mélange équimoléculaire de glucose et de lévulose. A cause de l'altérabilité du lévulose par la chaleur et les acides, ce dédoublement est délicat à conduire : les détails en seront donnés ailleurs. En principe, j'ai hydrolysé incomplètement le turanose par des acides minéraux assez concentrés, mais à température peu élevée, de manière à avoir le lévulose aussi peu altéré que possible, et j'ai fait passer à l'état d'hydrazones le mélange des monoses formés (1). Son pouvoir rotatoire, lévogyre, répondait à celui du sucre interverti qui a été régénéré de ses hydrazones. Par passage à la chaux, on a eu du lévulosate, qui, décomposé par l'acide carbonique a donné du lévulose : repris par l'alcool absolu bouillant, le lévulose a été obtenu cristallisé. Quant au glucose provenant de l'hydrolyse du turanose, il a cristallisé facilement.

Le turanose résiste à l'action des ferments solubles ordinaires (émulsine, diastase,

(1) CHARLES TANRET, *Bull. Soc. Chimique*, 1902, 3e série, t. XXVII, p. 393.

suc de levure, macération d'aspergillus). La levure de bière le consomme en nature avec une extrême lenteur.

Conclusions. — 1° Le turanose $C^{12}H^{22}O^{11}$ n'est pas, comme on le croyait, dédoublable en deux molécules de glucose : son hydrolyse le scinde en 1 molécule de glucose et 1 molécule de lévulose.

2° Le mélézitose $C^{18}H^{32}O^{16}$ donnant par hydrolyse faible une molécule de glucose et une molécule de turanose, est formé de 2 molécules de glucose et de 1 molécule de lévulose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nature véritable des leucéines et glucoprotéines obtenues par P. Schützenberger dans le dédoublement des matières protéiques.* Note de MM. **Hugounenq** et **A. Morel**, présentée par M. Armand Gautier [1].

Dans son remarquable travail sur la constitution des substances albuminoïdes [2], P. Schützenberger soumit les multiples albuminoïdes à une décomposition hydrolytique par la baryte en présence de l'eau à 200°-250°. Des produits de la réaction il avait isolé, par les procédés habituels de l'analyse immédiate, quelques acides amidés et un certain nombre de corps azotés qu'il avait groupés en plusieurs catégories et auxquels il avait donné les noms de *leucines*, en $C^nH^{2n+1}AzO^2$; *leucéines*, en $C^nH^{2n-1}AzO^2$ ($n = 4, 5, 6$) ; *Glucoprotéines*, en $C^nH^{2n}Az^2O^4$ ($n = 7, 8, 9, 10, 11$ et 12) ; enfin, *corps vitreux amorphe*.

Nous avons repris l'étude de cette question avec les nouvelles méthodes qui permettent de récupérer et d'isoler les composés mono et diamidés formés par l'hydrolyse régulière des matières albuminoïdes, afin de déterminer la nature véritable des complexes dont P. Schützenberger n'avait pu à cette époque, faute de méthodes suffisantes, élucider la constitution.

Pour cela, $1^{kg},782$ d'albumine du blanc d'œuf sèche fut attaqué pendant 72^h à l'ébullition par 8^{kg} de baryte et 6 litres d'eau. Après élimination de la baryte, nous avons obtenu un résidu fixe pesant 1 260 grammes. C'est ce résidu qui, traité suivant la technique de P. Schützenberger [1], nous a donné :

1° Leucines et leucéines.	380 gr.
2° Leucines et tyrosine.	210 gr.

---

(1) Note présentée à la Séance du 11 juin 1906.

(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, 1879, p. 334 à 367.

3° Leucéines	110 gr.
4° Glucoprotéines	173 gr.
5° Corps vitreux amorphe	302 gr.

Chacune de ces fractions à été soumise séparément à un traitement dont voici la marche générale.

a) L'acide phosphotungstique a permis de séparer un premier précipité floconneux, amorphe, d'où nous avons retiré des substances incristallisables, présentant tous les caractères des polypeptides.

b) Ce même réactif a formé ensuite un second précipité granuleux, cristallin, dont on a extrait 1,4 de lysine $C^6H^{13}Az^2O^2$ p. 100 d'albumine. A côté de la lysine, on a trouvé 0,8 p. 100 d'acide diamido-valérique $C^5H^{11}Az^2O^2$ provenant du dédoublement par la baryte de l'arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$ en urée et acide α-δ-diamido-valérique. Pas d'histidine ou seulement des traces douteuses.

c) L'eau mère débarrassée d'acide phosphotungstique et évaporée, a fourni un résidu qui a été éthérifié à trois reprises par l'alcool absolu et l'alcool chlorhydrique. Les chlorhydrates d'éthers ont été soumis à l'action ménagée de la soude pour libérer les éthers eux-mêmes. Ceux-ci ont été séparés ensuite par distillation fractionnée dans le vide, puis saponifiés par la baryte afin d'isoler les acides correspondants.

Nous avons pu, de la sorte, faire la séparation des matériaux extraits par P. Schützenberger et en retirer les produits suivants :

I. *Leucines en* $C^nH^{2n+1}AzO^2$. — Ce groupe nous a fourni : alanine $C^3H^7AzO^2$, 10 p. 100; Leucine $C^6H^{13}AzO^2$, 41 p. 100; Phénylalanine $C^9H^{11}AzO^2$, 2,8 p. 100; Acide aspartique $C^4H^7AzO^4$, 1 p. 100; Acide glutamique $C^5H^9AzO^4$, 0,8 p. 100; Tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$, 5 p. 100.

II. *Leucéines en* $C^nH^{2n-1}AzO^2$. — Nous avons extrait de ce mélange : Tyrosine, 0,27 p. 100; Alanine, 21 p. 100; Leucine, 31 p. 100; Acide pyrrolidine-carbonique ou proline $C^5H^9AzO^2$, 5,8 p. 100; Phénylalanine, 19 p. 100; Acide aspartique, 3,9 p. 100; Acide glutamique, 1,9 p. 100.

III. *Glucoprotéines en* $C^nH^{2n}Az^2O^4$. — Nous y avons trouvé : Alanine, 13 p. 100; Leucine, 12 p. 100; Proline, 0,2 p. 100; Phénylalanine, 7 p. 100; Acide aspartique, 5 p. 100; Acide glutamique, 12 p. 100.

IV. *Corps vitreux amorphe*. — C'est un mélange de polypeptides dont nous poursuivons l'étude et que nous pensons dédoubler en acides amidés définis et bien cristallisés. A ces polypeptides s'ajoutent des traces de leucine et de phénylalanine.

En résumé, il résulte de ces recherches que :

1° Les albumines s'hydrolysent par les alcalis comme par les acides,

sauf quelques particularités telles que la destruction par la baryte de l'arginine, stable en milieu acide.

2° Les leucéines et glucoprotéines de P. Schützenberger ne sont autre chose que des mélanges d'acides amidés. Les dénominations de leucéines et de glucoprotéines doivent donc disparaître du langage scientifique.

Les travaux du chimiste éminent, que nous venons de rappeler et d'éclairer sensiblement grâce à nos méthodes modernes, n'en ont pas moins ouvert la voie à l'étude rationnelle de ces corps albuminoïdes dont les dédoublements et la constitution étaient à peu près entièrement inconnus avant lui. Il a le premier établi que tous ces corps étaient constitués par des enchaînements de radicaux, oxygénés, carbonés et azotés, enchaînements aptes à se dédoubler par hydrolyse, et principalement, en acides aminés relativement simples, pour la majeure part cristallisables.

PHYSIOLOGIE. — *Influence du chocolat et du café sur l'acide urique.* Note de M. **Pierre Fauvel**, présentée par Edmond Perrier.

J'ai montré dernièrement que les purines des légumineuses, se comportant comme celles de la viande, augmentent notablement les purines urinaires, *surtout l'acide urique*, et rendent celui-ci facilement précipitable par les acides. Il m'a paru intéressant de rechercher si les méthylxanthines, telles que la théobromine (diméthylxanthine) et la caféine (triméthylxanthine) ont une action analogue.

Le même sujet que précédemment était mis d'abord, pendant plusieurs jours, au régime strictement végétal et sans purines dont j'ai donné le menu quotidien, tous les jours identique, comportant 39 à 40^{gr} d'albumine et 2000 calories environ par 24^{h} [1].

Après avoir ainsi déterminé son excrétion de purines et d'acide urique endogènes j'ai remplacé, pendant 5 jours, 20^{gr} de biscuit, 200^{gr} de pommes de terre et 20^{gr} de beurre de coco de sa ration par 100^{gr} de chocolat de première qualité, de façon à maintenir au même chiffre la quantité d'albumine et les calories.

La quantité de théobromine ingérée *quotidiennement* était alors, en moyenne, de 1^{gr},5.

Dans une autre expérience, toujours avec la même ration sans purines, dans laquelle, seulement, 100^{gr} d'oranges avaient été remplacés par 150^{gr} de fraises et 10^{gr} de sucre, le sujet absorba en deux jours consécutifs l'infusion de 100^{gr} de café torréfié, moulu fin, soit 4 tasses le premier jour et 3 le deuxième, contenant *au total* 1^{gr},5 de caféine.

Le tableau suivant résume ces expériences.

---

(1) *Comptes rendus*, 5 juin 1906.

	VOL.	ACIDITÉ en SO^4H^2	URÉE	ALBUMINE ingérée.	PURINES ingérées.	XANTHO-URIQUES	ACIDE urique.	ACIDE urique par HCl.	Na Cl	P^2O^5
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 jours sans purines.										
Moyenne	845	0,93	12,69	39,1	0,00	0,410	0,298	traces.	8,20	1,06
5 jours-chocolat 100 gr.										
Moyenne	684	1,26	10,02	39,3	1,50	0,585	0,284	0,000	8,80	1,20
Différence.	—161	+0,33	—2,67	»	+1,50	+0,175	—0,014	»	+0,61	+0,14
2 jours sans purines.										
Moyenne	875	1,41	13,96	39,5	0,00	0,500	0,349	0,000	9,62	1,80
2 jours café noir.										
Moyenne	1145	0,90	13,58	41	0,75	0,658	0,350	0,000	12,10	1,18
Différence	+270	—0,51	—0,38	»	+0,75	+0,158	+0,001	»	+2,48	—0,62

Avec le chocolat l'augmentation moyenne, par 24^h, des xantho-uriques a été de 0,175, représentant à peu près 1/7 (13,3 p. 100) des purines ingérées sous forme de théobromine. *L'acide urique n'a pas augmenté* et pendant les premiers jours il a même notablement diminué (0,253), mais une épreuve par le salycilate de soude semble indiquer qu'il s'agissait d'une rétention quotidienne de 0,026 des purines et de 0,031 d'acide urique, analogue à celle que nous avons constatée avec les légumineuses.

Tandis que, même au régime sans purines, on obtient parfois de faibles traces d'acide urique précipité par l'acide chlorhydrique, avec le chocolat cette précipitation ne se produisit jamais.

La caféine se comporte sensiblement de la même façon dans l'organisme. Si les xantho-uriques ont augmenté de 0,158 par jour avec le café, ce qui correspond à un tiers environ (36 p. 100) de la caféine ingérée, l'*excrétion de l'acide urique n'a pas augmenté*. Comme dans le cas précédent elle a même diminué d'abord, semblant indiquer une rétention de 0,017 de purines et de 0,076 d'acide urique, le premier jour. Ce dernier point devra être étudié plus spécialement. *L'acide urique ne précipite plus par HCl.*

Le travail musculaire (65 à 85^{km} à bicyclette, dans la matinée) n'a produit ni fatigue, ni raideur musculaire et n'a influencé en rien l'excrétion de l'acide urique, ni avec le chocolat, ni avec le café; il n'en était pas de même avec les haricots. Si nous comparons maintenant ces résultats à ceux de nos expériences sur les légumineuses nous constatons que la moitié des purines des haricots se retrouvent dans l'urine, l'*acide urique augmente dans une proportion encore plus considérable et il précipite facilement par les acides*. Au contraire, un tiers seulement de la caféine et un septième de la

théobromine se retrouvent dans l'urine sous forme de purines. Mais les méthylxanthines *n'augmentent pas l'acide urique et celui-ci ne précipite plus par HCl.*

Si l'on ajoute, *in vitro*, de la théobromine pure à une urine dont l'acide urique précipite facilement par l'acide chlorhydrique, on constate alors une diminution très sensible de la quantité précipitée par cet acide. Il en est de même si l'on ajoute de la théobromine à une solution titrée d'acide urique pur, avant de la traiter par HCl.

La caféine a une action analogue, mais moins marquée et très variable suivant les urines.

En résumé les méthylxanthines (théobromine et caféine) du chocolat et du café augmentent sensiblement les purines urinaires (xantho-uriques), *pas du tout l'acide urique et empêchent sa précipitation par les acides*. Leur influence, surtout pour la théobromine, est donc beaucoup moins pernicieuse pour l'organisme que celle des purines de la viande et des légumineuses qui donnent une forte proportion d'acide urique précipitant facilement.

Ces conclusions visent uniquement l'action de la théobromine et de la caféine sur l'acide urique et les xantho-uriques et non leur influence sur la digestion, la circulation et le système nerveux.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Loi de l'accroissement en volume dans les arbres.* Note de M. **François Kövessi**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Depuis plusieurs années déjà, nous avons étudié les lois de l'accroissement dans les arbres, et en général dans tous les végétaux. Tout dernièrement, nos études ont porté sur un tronc de *Robinia Pseudacacia* dont la croissance et les principaux facteurs biologiques avaient été observés depuis sa plantation (1890).

Après avoir déraciné cet arbre et en avoir fait des coupes transversales, de mètre en mètre, afin de déterminer la marche de l'accroissement en volume, nous avons, à l'aide d'un planimètre, mesuré la surface des anneaux annuels correspondant à chaque coupe.

D'après ces mesures on trouve que le rayon du cercle limité par l'anneau formé chaque année, ne s'accroît pas d'une façon constante, *mais que l'accroissement est une fonction linéaire du temps.*

En outre, nous avons fait une section longitudinale du même tronc, pour déterminer la croissance annuelle en hauteur, et nous en avons conclu

que cette croissance n'est pas rigoureusement proportionnelle au temps, bien que, *a priori*, dans des conditions biologiques constantes, cette croissance dût être représentée par une ligne droite.

En effet, si les conditions biologiques des cellules étaient constantes, et si la cellule placée à la périphérie du rayon (ici l'assise génératrice, et le méristème terminal) donnait naissance pour chaque unité de temps à une cellule nouvelle, le nombre des cellules s'accroîtrait en fonction linéaire, et si les cellules parvenaient toutes au même développement, le tronc présenterait un accroissement uniforme dans toutes les directions.

L'accroissement étant dans chaque direction linéaire, proportionnel au temps, l'accroissement en volume est proportionnel au cube du temps dans des conditions biologiques constantes :

$$V = M \cdot t^3.$$

Si l'on considère maintenant ce qui se passe dans la nature où les conditions biologiques varient continuellement, la valeur M ne sera plus une constante, mais sera elle-même une fonction du temps, et nous aurons la formule plus générale sur l'accroissement du tronc :

$$V = M(t) \cdot t^3.$$

ANNÉES	t	V	V′	$A(t) = \frac{V}{V'}$
1904	15	82399,342 cm³	82399,34200 cm³	1,000000
1903	14	70102,038	66993,71728	1,046397
1902	13	53604,402	53638,92014	0,999357
1901	12	41292,916	42188,46336	0,978773
1900	11	30581,098	32495,85922	0,941077
1899	10	23083,449	24414,62000	0,945476
1898	9	16547,264	17798,25798	0,929713
1897	8	11090,207	12500,28544	0,887196
1896	7	7388,775	8374,21466	0,882325
1895	6	3888,923	5273,55792	0,737439
1894	5	1863,381	3051,82750	0,610579
1893	4	909,242	1562,53568	0,581902
1892	3	343,980	659,19474	0,521820
1891	2	105,432	195,31696	0,539800
1890	1	12,894	24,41462	0,528127

Dans le tableau ci-joint V représente les volumes mesurés directement, et V′ ceux calculés en multipliant le cube du temps par une constante M_{15} déduite de la formule $M_{15} = \frac{V_{15}}{t_{15}^3} = 24{,}41462$ et qui représente la valeur moyenne de l'état biologique de 15 années. Le rapport $A(t) = \frac{V}{V'}$ indique la variation biologique annuelle.

On conçoit que les fonctions $M(t)$ et $A(t)$ soient soumises à deux sortes de variations, l'une fluctuante, l'autre décroissante. La fluctuation est causée surtout par la variation des agents climatériques et la décroissance par la pression constante, exercée par les anneaux extérieurs, vers l'intérieur, qui fait réduire ceux situés en dedans.

On voit qu'en déterminant la valeur générale M et la variation $A(t)$ des agents biologiques d'un tronc d'arbre, on pourra exprimer le volume de ce tronc par la formule

$$V = A(t) \, . \, M \, . \, t^3 \tag{5}$$

le volume $V_1, V_2, V_3 \ldots$, correspondant aux temps $t_1, t_2, t_3 \ldots$

Étant donné qu'on peut considérer chaque arbre comme un système formé de plusieurs troncs, primaires, secondaires, tertiaires... développés l'un sur l'autre, on peut appliquer à chacun d'eux séparément cette même loi, qui se rapporte à l'arbre tout entier, en y ajoutant la loi de ramification des arbres.

L'accroissement complet W de l'arbre sera donc dans ce cas :

$$W = \sum_{i=0}^{N(t)} M(t) \, . \, t^3 \qquad \text{ou de même} \qquad W \sum_{i=0}^{N(t)} A(t) \, . \, M \, . \, t^3$$

où $N(t)$ exprimera le nombre des branches, c'est-à-dire la loi de ramification du tronc en fonction du temps.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude spectroscopique des pigments verts des graines mûres*. Note de M. **W. Lubimenko**, présentée par M. Gaston Bonnier.

M. Monteverde[1] et M. Greilach[2], par des recherches spectroscopiques sur les plantes étiolées, ont démontré que celles-ci contiennent une petite quantité d'un pigment particulier qui est caractérisé par des bandes d'absorption dans la partie la moins réfrangible du spectre. Ces auteurs pensent que le pigment, la *protochlorophylle* [Monteverde] ou l'*étioline* [Greilach] se transforme, sous l'influence de la lumière, en chlorophylle. Cependant leurs expériences ne donnent pas assez de documents pour

---

(1) *Acta Norti Petropolitani*, vol. XIII, n° 2, 1894.

(2) *Sitzungsberichte d. Kaiserlich. Akademie d. Wissenschaften, Wien. Mat. nat. Kl.* Vol. *CXIII*, Abt. 1, März, 1904, p. 121-168.

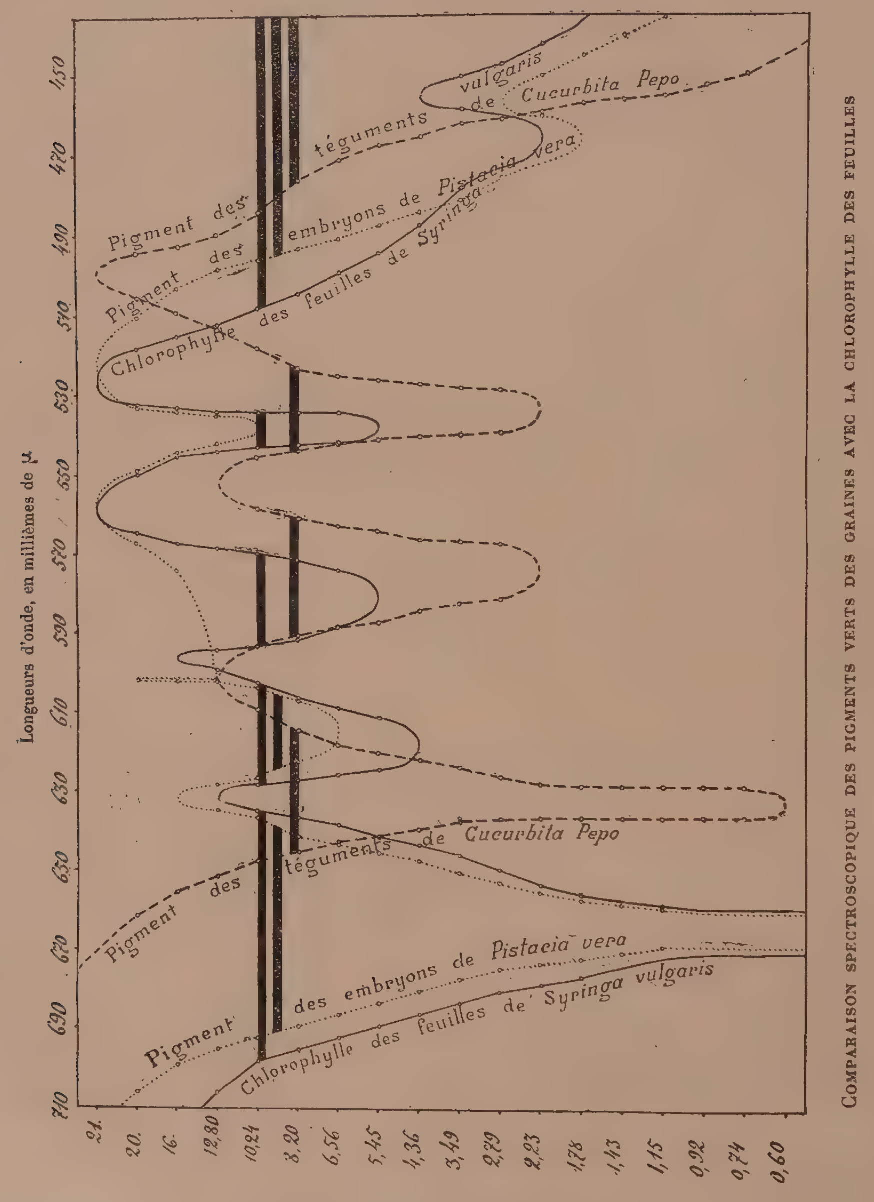
légitimer suffisamment cette conclusion. C'est pourquoi il m'a paru intéressant de chercher, dans la nature même, des cas où la chlorophylle se forme à une obscurité plus ou moins grande. La formation de pigment vert dans des parties de la plante verte où ne pénètre pas la lumière a une importance évidente parce qu'il s'agit alors de conditions naturelles et non pas d'un cas anormal comme dans l'étiolement. Tout d'abord j'ai eu l'idée de faire l'étude spectroscopique des pigments verts des graines mûres. Je me suis servi d'un spectroscope à vision directe. Pour faciliter l'étude des solutions très étendues j'ai employé un appareil particulier au moyen duquel j'ai pu faire varier à volonté l'épaisseur du liquide traversé de 0 jusqu'à 21^{cm}. Au lieu de faire les observations directes des spectres j'ai appliqué la photographie, supprimant ainsi toute erreur d'appréciation personnelle.

En examinant au préalable des graines de 110 familles [de Dicotylédones, de Monotylédons et de Gymnospermes] j'ai trouvé des embryons contenant des pigments verts dans les familles suivantes : *Dipsacées*, *Apocynées*, *Convolvulacées*, *Malvacées*, *Géraniacées*, *Acérinées*, *Staphyléacées*, *Célastrinées*, *Crucifères*, *Méliacées*, *Anacardiacées* et *Légumineuses*. Dans la plupart des cas, les embryons ont une couleur jaunâtre à cause de prépondérance des pigments jaunes. Cependant les embryons de *Cephalaria tatarica*, *Geranium columbinum*, *G. pratense* et *G. palustre*, *Acer platanoides* et *A. Pseudo-Platanus*, *Staphylæa pinnata* sont colorés en vert très vif.

Je réduis en poudre les embryons desséchés et je les traite plusieurs fois par de la benzine qui dissout d'abord les huiles et les pigments jaunes avant que la chlorophylle elle-même commence à se dissoudre. Puis je sèche la poudre sur du papier filtre et j'extrais la chlorophylle par l'alcool absolu. La solution ainsi préparée présente une couleur verte foncée avec une fluorescence jaune bleuâtre ; la fluorescence rouge, au contraire, reste très faible. Les courbes ci-contre faites d'après des photographies des spectres font comprendre quelles sont les radiations absorbées par les diverses solutions à des épaisseurs différentes. Les abscisses représentent les longueurs d'ondes, les ordonnées représentent les épaisseurs de liquide traversées par la lumière. Afin de préciser par un exemple j'ai indiqué par des bandes noires, à des épaisseurs voisines, pour les trois solutions, les régions où la lumière est absorbée.

On voit par l'examen de ces courbes que l'absorption par le pigment des embryons diffère de celle de la chlorophylle des feuilles : le caractère de la bande est très varié entre les longueurs d'ondes $602^{\mu\mu}$ et 567 . Cette bande est plus large et beaucoup moins profonde que la bande correspondante du pigment des feuilles ; en outre elle se fond avec la bande $632^{\mu\mu}$-$602^{\mu\mu}$, de sorte qu'on ne peut pas voir ces deux bandes séparément comme on les voit dans la chlorophylle des feuilles. Sous l'influence des rayons directs

du soleil, la dissolution alcoolique du pigment des embryons perd complètement sa couleur au bout de quelques heures.



COMPARAISON SPECTROSCOPIQUE DES PIGMENTS VERTS DES GRAINES AVEC LA CHLOROPHYLLE DES FEUILLES

En dehors des embryons on trouve aussi des pigments verts dans les

cellules mortes des téguments des graines. Le pigment ainsi déposé dans des graines de *Cannabis sativa* a présenté les mêmes caractères optiques que le pigment des embryons d'autres plantes. Au contraire, la couleur verte des couches intérieures des téguments des Cucurbitacées [*Cucurbita*, *Sicyosperma*, *Luffa*, *Trichosanthes*] a paru tout à fait particulière. La dissolution alcoolique du pigment paraît dans ce cas identique extérieurement à celle de la chlorophylle des feuilles; seulement la fluorescence rouge est beaucoup plus forte. Mais l'absorption de lumière est bien différente. Dans la partie comprise entre le rouge et le vert du spectre, on voit trois bandes d'absorption au lieu de quatre pour la chlorophylle. La première est placée juste entre les deux premières bandes de la chlorophylle; la seconde et la troisième, au contraire, correspondent à peu près à la troisième et à la quatrième de la chlorophylle. La première bande correspond exactement à celle de la protochlorophylle d'après les indications de M. Monteverde. Si l'on expose la solution alcoolique assez concentrée à la lumière du soleil elle perd sa fluorescence rouge et conserve une couleur verte d'une intensité très atténuée. Le changement d'absorption de la lumière après cette exposition au soleil est le suivant : la première bande [$640^{\mu\mu}$-$620^{\mu\mu}$] disparaît, la deuxième [$588^{\mu\mu}$-$565^{\mu\mu}$] s'élargit beaucoup vers le rouge [jusqu'à $610^{\mu\mu}$] et devient double ; la troisième reste à sa place. En outre apparaît une quatrième bande entre les longueurs d'ondes $661^{\mu\mu}$ et $651^{\mu\mu}$, c'est-à dire presque à la place de la première bande de la chlorophylle. L'absorption du bleu et du violet est affaiblie, mais conserve le même caractère.

Comme on le voit, les pigments verts formés dans des parties plus ou moins soustraites à la lumière chez des plantes ayant poussé dans les conditions normales diffèrent de la chlorophylle des feuilles. Sont-ils des produits de l'altération ou au contraire des stades de la formation de la chlorophylle? C'est ce qui reste à élucider.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'identité de structure des galles involucrales et des galles des pousses feuillées chez les Euphorbes.* Note de M. **C. Houard**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Chez un certain nombre d'Euphorbes, les larves d'un diptère de la famille des Cécidomyidés, le *Perrisia capsulæ* Kieff., produisent deux sortes de cécidies, les unes situées à l'extrémité des pousses feuillées, les

autres engendrées aux dépens des involucres [1]. Et comme les bractées soudées involucrales ne sont autres que des feuilles adaptées à une fonction spéciale, il est intéressant de rechercher par la méthode anatomique si le cécidozoaire agit de façon identique dans ces productions gallaires formées toutes les deux aux dépens d'éléments ayant même origine.

1° Galle de l'involucre. — Cette galle a été signalée par divers auteurs (Hieronymus, Massalongo, Cecconi, Baldrati, Houard) sur *Euphorbia Cyparissias* L., *E. Esula* L. et *E. Pithyusa* L. Les cécidies des deux premières Euphorbes affectent la forme d'une bouteille allongée ou ventrue, de 5 à 8^{mm} de hauteur ; celle de la dernière a l'aspect d'une corne effilée et recourbée, atteignant jusqu'à 15^{mm} de longueur.

L'*involucre normal d'E. Cyparissias* possède, en coupe transversale, un contour polygonal irrégulier, à côtes saillantes, et une paroi épaisse d'un dizième de millimètre seulement, garnie à l'intérieur d'un épiderme souvent muni de poils et à l'extérieur de cellules surélevées en de courtes papilles.

Dans une galle jeune, l'*involucre parasité* est à peu près circulaire et entoure une grande cavité larvaire. Sa paroi possède des faisceaux libéro-ligneux hypertrophiés, irrégulièrement espacés et une épaisseur assez considérable (un demi-millimètre environ) due surtout aux cellules situées sous l'épiderme interne qui s'allongent en direction radiale et se cloisonnent trois ou quatre fois parallèlement à la surface libre. L'intensité de ce cloisonnement est tel qu'il provoque parfois l'apparition de cloisons dans l'épiderme. L'accroissement en largeur de la paroi tient à l'étirement tangentiel et au cloisonnement perpendiculaire d'un grand nombre de cellules également sous-épidermiques. Le résultat de tous ces cloisonnements est de donner naissance à de petites cellules, serrées les unes contre les autres, au sein desquelles une différenciation active se poursuivant, se traduit, dans les cécidies âgées, par l'apparition de deux zones à caractères histologiques bien tranchés :

1° Au bord de la cavité larvaire, une large bande de *tissu nourricier*, comprenant les plus internes des cellules cloisonnées et l'épiderme lui-même ; le protoplasma abondant de toutes ces cellules enveloppe un noyau irrégulier, toujours très hypertrophié, à nucléole bien net, et sert à la nutrition des larves de *Perrisia* contenues dans l'involucre anormal ;

2° En dehors de cette zone, une bande étendue de fibres courtes, scléreuses, à parois épaisses et bien lignifiées, percées de nombreuses et larges ponctuations, constitue un véritable *tissu protecteur*.

Les mêmes zones nutritive et protectrice se retrouvent dans les galles de l'*E. Esula*

---

[1] On sait que dans le genre *Euphorbia*, les pousses florifères sont terminées par une ombelle composée dont les rayons portent des inflorescences entourées chacune par des bractées soudées en un involucre.

et de l'*E. Pithyusa;* dans cette dernière cécidie pourtant, les fibres scléreuses sont particulièrement bien développées.

2° Galle de la pousse feuillée. — Les larves du *Perrisia capsulæ* engendrent à l'extrémité des pousses feuillées de trois espèces d'Euphorbes (*E. Cyparissias. E. Esula* et *E. nicæensis* All.) des cécidies cylindriques, en forme de capsule brusquement rétrécie dans la région apicale. Ces galles sont verdâtres, glabres, longues de 10 à 15^{mm} et d'un diamètre transversal de 3 à 5. On les connaît d'Autriche, d'Allemagne, d'Italie, de Portugal, d'après H. Löw, F. Löw, Mik, Schlechtendal, Hieronymus, Massalongo, Tavares, etc.

L'aspect extérieur de la cécidie en capsule de l'*E. Cyparissias* et les côtes longitudinales en nombre variable qui ornent sa surface montrent déjà qu'elle résulte de concrescences foliaires. L'anatomie le prouve aussi, car, en section transversale, sous ces petites côtes apparaissent de minimes cavités, restées parfois en relation avec l'extérieur, qui indiquent la soudure incomplète d'une feuille avec la paroi gallaire constituée par d'autres feuilles hypertrophiées et entièrement fusionnées. En outre, l'épiderme externe de la galle possède des stomates espacés, à cellules arrondies et à ostioles largement ouverts, rappelant ceux que l'on rencontre à la face inférieure des feuilles hypertrophiées des cécidies en forme de bourgeon produites sur la même Euphorbe par des diptères voisins (*Perrisia capitigena*, par exemple). La surface interne montre également, de place en place, des stomates imparfaits, arrêtés dans leur développement.

La paroi de la galle atteint une grande épaisseur (parfois un millimètre) due surtout à l'hypertrophie et au cloisonnement rapide des cellules situées sous l'épiderme interne. Les cellules les plus rapprochées de la cavité larvaire possèdent un noyau hypertrophié assez irrégulier et un protoplasma abondant : elles constituent avec l'épiderme une *couche nourricière* utile aux parasites. En dehors de cette zone, de grandes cellules riches en grains d'amidon acquièrent des parois épaisses, fortement lignifiées et se différencient peu à peu, dans les galles âgées, en une véritable *couche protectrice*. Il est remarquable de voir ces deux tissus si différents se constituer aux dépens de cellules destinées normalement à évoluer en cellules de tissu palissadique, si l'action cécidogène ne s'était pas fait sentir sur elles de très bonne heure.

La cécidie de l'*Euphorbia Esula* possède la même structure.

En résumé, l'action cécidogène engendrée par les larves du *Perrisia capsulæ* agit de façon identique tant sur les feuilles de l'extrémité des pousses des Euphorbes que sur les bractées soudées de leurs involucres, et les transforme en galles. Dans les deux cas, la grande épaisseur des parois gallaires tient au cloisonnement actif des cellules sous-épidermiques internes ; dans les deux cas aussi, la différenciation précoce des nouvelles cellules formées donne naissance à une *couche nourricière* (interne), voi-

sine des parasites et à une *couche scléreuse protectrice* (externe) en rapport avec la région vasculaire.

BIOLOGIE. — *Biologie larvaire et métamorphoses de* Siphona Cristata *Fabr. Adaptation d'une Tachinaire à un hôte aquatique diptère : un nouveau cas d'ectoparasitisme interne.* Note de M. **E. Roubaud**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les observations relatives au mode de vie larvaire des Diptères du genre *Siphona* Meig. s'accordent à faire considérer ces Tachinaires comme des parasites propres des Papillons. Cependant, par une exception curieuse et inexpliquée, *Siphona cristata* Fabr., espèce antérieurement obtenue par deux auteurs de chenilles de Lépidoptères, est signalée par Beling (1886) comme provenant de larves de *Tipula gigantea* Schr. Un cas de parasitisme aussi spécial pouvait être envisagé comme un fait accidentel.

Nous avons pu, cet hiver, confirmer sur un abondant matériel cette observation isolée et déceler d'intéressants rapports anatomiques, indiquant une adaptation spécifique de la larve de Muscide à son hôte aquatique.

Les larves de *Tipula gigantea* Schr. vivent dans les ruisseaux, sous les pierres, ne prenant contact avec l'air extérieur que par leur couronne stigmatifère caudale, qui s'épanouit, par intervalles, à la surface de l'eau. Au début de l'hiver, on peut déjà, chez beaucoup d'entre elles, constater par transparence la présence des *Siphona*. En ouvrant une larve infestée, on aperçoit ces parasites sous forme de petits corps allongés, d'un jaune orangé, d'environ 1^{mm}, en relation constate avec les deux troncs principaux du système trachéen métapneustique de l'hôte. A ce stade relativement jeune, chaque parasite est encore complètement inclus dans un kyste fermé, membraneux, fixé au cordon trachéen par une sorte de calice chitineux dont le fond s'ouvre dans la trachée.

Chez les larves plus âgées, en croissance active, le kyste, détruit antérieurement, n'abrite plus que la région postérieure ; le calice chitineux devenu plus épais emboîte étroitement l'extrémité postanale du parasite, allongée en un court siphon respiratoire bisegmenté. De la sorte, baignant directement dans le sang de l'hôte, les larves de *Siphona* continuent à vivre aux dépens de l'air de ses trachées.

Au moment de la nymphose, les parasites se détachent de leur organe de

fixation, et perforant avec leur tête les téguments de leur hôte épuisé, se répandent dans la terre humide. Leur sortie doit coïncider dans la nature avec l'époque où la larve de Tipule a quitté elle-même le cours d'eau pour se transformer dans la terre. La nymphose s'effectue superficiellement et dure environ 3 semaines.

Il est logique de penser que les œufs de la Tachinaire sont déposés sur la couronne stigmatifère de la Tipule, et qu'à leur éclosion les parasites s'introduisent par les stigmates dans le tronc trachéen qui leur fait suite ; là, leurs efforts propres, suivis de réaction inflammatoire, amènent la formation d'une petite excroissance trachéenne, origine du kyste et de son calyce.

La structure histologique de ces organes permet en effet d'affirmer leur nature trachéenne. A la base, les cellules hypodermiques sont abondamment développées et en plusieurs couches. La sécrétion chitineuse ne forme plus, par suite, un simple filament spiral, mais une couche continue, épaisse et noire, de chitine : c'est cette région qui constitue proprement le calyce. Antérieurement, l'épaisseur de la paroi kystale s'atténue, comme par étirement de la formation précédente, jusqu'à se réduire à une mince couche chitineuse incolore où l'on ne distingue plus que quelques ilots de cellules hypodermiques. Des débris de mues s'ajoutent à l'ensemble.

Le rapprochement s'impose entre le calyce des *Siphona* et les organes de fixation décrits par divers auteurs pour d'autres Diptères entomophages [1]. Mais la constatation faite ici d'un kyste clos à l'état jeune, permet une compréhension plus évidente de la nature de ces divers organes ; elle sanctionne d'une manière heureuse la comparaison établie par MM. Giard et Bonnier [2] : Le parisitisme larvaire des *Siphona* constitue un nouvel exemple d'ectoparasitisme interne, en tous point homologue à celui, bien connu, des Crustacés Entonisciens.

Par l'ensemble des caractères de spécialisation accentuée qui le définissent, le parasitisme de *Siphona cristata* Fabr. chez les larves aquatiques de Tipules, apparaît comme la condition normale du maintien de l'espèce. Les cas de paratisme également signalés chez les Lépidoptères pour cette même Tachinaire peuvent être dès lors interprétés comme des exemples de suppléance parasitaire avec retour au mode de vie primitif de l'espèce, quand les hôtes d'élection sont rares ou encore incomplètement developpés.

---

(1) En particulier, le siphon décrit chez les Ocyptères par L. Dufour, et chez les Gymnotomes par Künckel d'Herculais ; le calyce fixateur étudié par Cholodkowsky chez une Tachinaire parasite des Carabes.

(2) *Contribution à l'Étude des Bopyriens*. Lille, 1887.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Influence de l'acide phosphorique, des phosphates mono et trisodiques sur les échanges nutritifs.* Note de M. **A. Desgrez** et de Mlle **Bl. Guende**, présentée par M. Bouchard.

L'étude de la dyscrasie acide nous a conduits à rechercher encore, dans les mêmes conditions d'expériences, l'influence exercée sur la nutrition par l'acide phosphorique et deux de ses sels, le phosphate acide et le phosphate neutre.

Nos expériences ont porté sur quatre séries de 6 cobayes en voie de développement, de même âge et de sexe mâle. Tandis que les animaux de la première série servaient de témoins, chaque cobaye des trois autres séries a reçu, par la voie stomacale et sous forme pilulaire, $0^{gr},05$ d'anhydride phosphorique, soit à l'état d'acide pur, soit à l'état de phosphate mono ou trisodique. Les expériences, continuées pendant 7 mois sur les mêmes animaux, ont été coupées par deux périodes de repos de quinze jours chacune. Quant à la nourriture, elle était de même composition : pour chaque lot, 600^{gr} de choux et du son à discrétion. Bien qu'il fût donné en excès, les pesées ont montré que ce dernier aliment était consommé en quantités à peu près égales par chaque série d'animaux.

Nous présentons, dans le tableau ci-dessous : 1° les variations de poids des cobayes depuis le 1er novembre 1905 jusqu'au 28 mai 1906 ; 2° les moyennes fournies par la mesure des volumes d'urine éliminés et les dosages des principaux éléments ; 3° les rapports de ces divers éléments entre eux [1].

	Animaux recevant			Témoins
	PO^4H^3	PO^4NaH^2	PO^4Na^3	
Variations de poids p. 100	75,4	82,7	81,9	86,8
Volumes d'urine p. kilog	$41^{cm^3},0$	$40^{cm^3},0$	$30^{cm^3},9$	$41^{cm^3},0$
Azote total p. kil. et 24 heures	$0^{gr},385$	$0^{gr},355$	$0^{gr},306$	$0^{gr},225$
Albumine détruite	2,59	2,39	2,06	1,52
Azote de l'urée	0,273	0,263	0,217	0,173
Acide phosphorique	0,121	0,107	0,106	0,095
Soufre total en SO^3	0,289	0,273	0,234	0,284
Soufre peroxydé en SO^3	0,229	0,200	0,159	0,194
Soufre neutre	0,060	0,073	0,075	0,090
Résidu sec	2,29	2,12	2,25	2,33
Cendres	1,42	1,17	1,01	1,40
Coefficient azoturique	0,71	0,74	0,71	0,77

[1] Avec la nature des aliments variable avec les saisons, ces rapports peuvent différer chez le cobaye comme chez l'homme, d'où la nécessité d'avoir toujours une série de témoins pour l'expérience en cours.

	ANIMAUX RECEVANT			TÉMOINS
	PO^4H^3	PO^4NaH^2	PO^4Na^3	
Rapport $\frac{P^2O^5}{Az^t}$	0,31	0,30	0,34	0,42
Rapport $\frac{SO^3}{Az^t}$	0,75	0,76	0,76	1,25
Rapport $\frac{SO^3}{SO^3 \text{ tot.}}$ (soufre perox.) .	0,80	0,73	0,77	0,72
Coefficient de déminéralisation. .	0,61	0,55	0,45	0,60

Interprétation des résultats. — 1° L'élaboration de la matière azotée est augmentée par les trois composés minéraux du phosphore : à cet égard, c'est le sel neutre qui a la moindre influence ; celle-ci augmente progressivement avec l'acidité de la molécule. Le rapport azoturique indique une élaboration moins parfaite de l'albumine quand celle-ci est détruite en plus grande proportion. Comme les animaux prennent sensiblement la même alimentation, il résulte, de cette destruction plus intense de l'albumine, une moindre augmentation de poids atteignant son maximum avec l'acide phosphorique. L'abaissement des rapports $\frac{P^2O^5}{Az}$ et $\frac{SO^3}{Az}$ paraît indiquer une épargne relative des albumines phosphorées et les plus riches en soufre. Rappelons qu'avec l'acide chlorhydrique et les acides organiques, nous avions obtenu un ralentissement de destruction de la matière azotée, un abaissement du rapport azoturique et une désagrégation plus intense des composés phosphorés et sulfurés.

2° Le coefficient d'oxydation du soufre est augmenté par PO^4H^3 et un peu moins par ses dérivés. Il ne suit donc pas les variations du rapport azoturique, ce qui semble indiquer que la partie sulfurée de la molécule albuminoïde ne se désintègre pas toujours par le même processus chimique que sa partie azotée.

3° La déminéralisation de l'organisme n'a pas été augmentée par PO^4H^3 comme elle l'est par l'acide chlorhydrique et les acides organiques. Le phosphate acide et, surtout, le phosphate neutre de soude diminuent, au contraire, notablement la perte des éléments minéraux.

4° Les moindres volumes d'urine éliminés correspondent au phosphate trisodique. L'alimentation étant la même, nous avons pensé que ce dernier sel provoque une plus grande fixation d'eau par les tissus. Un mélange en proportions équivalentes de foie, de muscle et de rein prélevé sur les témoins et sur les animaux recevant le phosphate neutre a donné, à la

dessiccation, 73 p. 100 d'eau chez le témoin et 74,63 chez l'animal en expérience.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de l'ovaire sur la nutrition. Synergie thyro-ovarienne*, par MM. **Charrin** et **Jardry**, présentée par M. d'Arsonval.

Au cours de la gestation les échanges nutritifs peuvent se modifier, parfois légèrement se ralentir. C'est tantôt la graisse, qui insuffisamment élaborée s'accumule et engendre l'obésité; tantôt une incomplète consommation du sucre provoque la glycosurie; dans d'autres cas, l'accroissement des acides est susceptible de solubiliser certains principes, de déterminer des lésions du squelette et exceptionnellement de faire naître l'ostéomalacie [1].

Observation I. — Parmi beaucoup d'autres, quelques analyses d'urines nous ont montré que, chez de jeunes femmes, au voisinage du terme et soumises à un régime mixte, le volume quotidien de la sécrétion rénale peut dépasser 1600 [2] et la quantité d'urée fléchir à $18^{gr},17$. Parallèlement, des personnes hors de l'état de grossesse et placées dans des conditions d'existence comparables émettent, en général, moins de 1500, mais l'urée s'élève à 20^{gr}, à 22^{gr}.

Comme il s'agit de phénomènes en quelque sorte propres à la gestation, on est conduit à rechercher si, parmi les organes subissant l'influence de la conception, aucun n'agit sur la nutrition. A ce point de vue et pour divers motifs, au premier rang figurent les ovaires, qui à leur rôle de glandes externes de plus en plus paraissent ajouter des attributs de sécrétion interne localisés dans le corps jaune ou le tissu conjonctif (Frœnkel, Prenant, Regaud, Ancel, Bouin, etc.). D'ailleurs, l'expérimentation met en lumière l'influence de ces glandes sur les échanges cellulaires.

Expérience A. — Chez 4 lapines on pratique une double ovariotomie [3] et, la guérison achevée, on recueille leurs urines. Or, tandis que, par 24^h, l'urée des femelles normales, vivant de la même façon, avoisine 0,63 et $\frac{AzU}{AzT}$ 0,78, les chiffres de ces opérées sont respectivement 0,54 et, pour ce rapport, 0,67.

---

(1) D'après nos recherches, semblables à celles de Zanda, c'est en partie à la déminéralisation du système nerveux qu'est attribuable l'excès de sensibilité des femmes enceintes aux intoxications d'origine externe (strychnine) ou interne (éclampsie, etc.)

(2) A ce sujet, les causes de variations sont nombreuses; suivant l'espèce, le régime, etc., il est possible de constater une faible oligurie.

(3) La persistance d'un minime fragment peut vicier les résultats.

Dans l'espèce humaine cette double castration tend à entraîner des résultats nettement comparables.

Observation II. — On impose les mêmes conditions d'existence à une femme de 29 ans, pâle, plutôt grasse, ovariotomisée depuis 4 ans et, d'autre part, à l'une de ses sœurs, âgée de 31 ans, bien portante, sans tare appréciable.

L'analyse révèle que, chez la première, l'urée de la journée se maintient au-dessous de 20^{gr} et, chez la seconde, atteint 21^{gr},85.

Cette proportion ne dépasse pas 18^{gr} chez une seconde ovariotomisée, opérée depuis 2 ans et paraissant en bonne santé.

Ainsi, durant la gestation l'activité des mutations nutritives s'atténue; d'un autre côté la suppression des ovaires modifie ces mutations dans le même sens. Par suite, comme au cours de la grossesse, ces ovaires sont en quelque sorte partiellement supprimés, il est permis de rapporter à cette partielle disparition le ralentissement des échanges qu'on peut observer pendant la gestation.

Du reste, grâce à une méthode inverse, où l'addition remplace la soustraction, il est possible de faire pour ainsi dire la preuve de la réalité de ces phénomènes.

Expérience B. — Durant 8 jours, à 10 cobayes on injecte, sous la peau, 1$^{cm^3}$ d'une solution aqueuse et salée d'extrait ovarien, soit 0,01 du parenchyme d'un ovaire de jument. Chez 2 autres cobayes on fait pénétrer de semblables volumes de sérum artificiel [1].

En dépit des excitations qu'imposent à la désassimilation les sels minéraux de ce sérum, par animal et par 24^{h}, l'urée de ces deux témoins se limite à 0^{gr},33, $\frac{\text{Az. U.}}{\text{Az. T}}$ à 0,70 et la perte de poids à 5^{gr}. En revanche, tous supérieurs, les chiffres correspondants de ces 10 cobayes traités s'élèvent à 0,42, pour le rapport azoturique à 0,74 et 31 pour l'amaigrissement.

En administrant de l'ovaire de vache [2], en 2 semaines et par tête, 3 cobayes ont perdu 94^{gr}, pendant que des témoins, soumis à l'influence de *l'eau salée*, n'ont diminué que de 7^{gr}.

---

(1) Ce sérum est simplement, suivant l'usage, une solution aqueuse de matières minérales (dans l'espèce 7,5 de chlorure de sodium par litre), mais, en dépit du terme *sérum*, il ne contient pas d'albumine.

(2) La provenance des principes utilisés imprime parfois aux résultats quelques variations, variations qui dépendent aussi d'une série de facteurs (voies d'entrée, rapidité, surtout nombre des injections ou ingestions, à d'autres égards état de la nutrition, des réactions, etc., de la femme observée).

Chez la femme enceinte, l'ingestion d'ovaire engendre de semblables effets.

Observation III. — Tout en maintenant le même régime, quotidiennement on fait prendre à des femmes, près du terme, des produits ovariens. Or, durant les journées qui suivent, l'urée passe de 18 (dose constatée avant ces ingestions) à 23gr et le coefficient azoturique de 0,83 à 0,89.

Donnée intéressante, au point de vue de cette action sur les échanges, le corps thyroïde est apte à remplacer les glandes génitales.

Observation IV. — Une femme enceinte ingère une dose quotidienne de 5gr d'extrait thyroïdien; dès la quatrième journée l'urée des 24h de 19gr,80 s'élève à 22gr,45.

L'hyperfonctionnement de ce corps thyroïde peut suffire à déterminer de tels effets.

Observation V. — Chez une femme au voisinage de l'accouchement et paraissant en assez bonne santé, une maladie de Basedow a provoqué une légère hypertrophie thyroïdienne. Or, cette personne émet 23gr,70 d'urée, quantité quotidienne supérieure à la moyenne habituellement enregistrée.

On voit donc que, si la mise au repos ou l'ablation des ovaires ralentissent les mutations nutritives, par contre l'introduction dans l'économie de proportions relativement considérables de tissu ovarien accélère ces mutations. D'autre part, à cet égard, il est manifeste que le corps thyroïde est susceptible de suppléer ces organes.

Ces données trouvent leur application au cours de la grossesse, qui naturellement amoindrit le fonctionnement ovarien, fréquemment atténue l'activité de la nutrition et fréquemment aussi s'accompagne d'une minime hypertrophie ou tout au moins d'une sorte d'excitation physiologique de l'appareil thyroïdien. D'après nos propres recherches, rapprochées des travaux de Guiyesse et des faits de Théodossiew, il semble même que les capsules surrénales peuvent prendre part à ce complexus [1].

Ainsi, pour mieux accomplir leur mission relative au maintien de l'intégrité des mutations nutritives, ces organes, ces glandes internes, paraissent reliés par de véritables synergies.

---

[1] A ce sujet, rappelons (notions encore vagues) qu'on a parfois signalé des modifications de l'hypophyse, du corps pituitaire (Fischera), en rapport avec l'état de l'appareil utéro-ovarien; rappelons aussi qu'on a indiqué des relations du thymus et des testicules (Paton, Anderson), etc.

BOTANIQUE FOSSILE. — *Caractéristiques du stipe de l'*Adelophyton Jutieri B. R. (1). Note de M. **Paul Bertrand**, présentée par M. R. Zeiller.

Les caractéristiques du stipe de l'*Adelophyton Jutieri* B.R. peuvent s'énoncer ainsi qu'il suit (2) :

1. — Un anneau libéro-ligneux normal discontinu; cet anneau est jalonné par 8 groupes anastomotiques, qui se succèdent dans l'ordre :

$$n-6,\quad n-3,\quad n-8,\quad n-5,\quad n-2,\quad n-7,\quad n-4,\quad n-1,$$

le cycle étant $\Omega = \frac{8}{21}$ dextre.

Le groupe n — 1 ne contient que du liber ; tous les autres groupes contiennent du bois et du liber. A ces 8 groupes s'ajoutent 5 masses réparatrices simples exclusivement libériennes, qui s'intercalent dans les intervalles : 1, 3, 4, 6, 7 ; la seconde et la quatrième sont unies respectivement à la droite de $n-8$ et de $n-7$; les autres sont isolées.

2. — Il y a une trace foliaire complètement individualisée comme pièce sortante, à la gauche de chaque groupe anastomotique. Son numéro d'ordre est celui de l'anastomose diminué de 8 unités, d'où la succession

$$n-14,\quad n-11,\quad n-16,\quad n-13,\quad n-10,\quad n-15,\quad n-12,\quad n-9.$$

3. — Chaque trace foliaire individualisée comprend une masse libérienne et une masse ligneuse; le bois est placé en avant du liber sur le même rayon; il consiste en 5 îlots de trachéides scalariformes : 1 médian postérieur, 2 latéraux postérieurs, 2 latéraux antérieurs. Contrairement à l'indication du regretté Renault, il n'y a pas de trachées dans ces groupes : ils sont *apolaires ;* ils sont unis entre eux par des fibres primitives épaissies. Le liber, séparé du bois par des éléments sclérifiés, forme un îlot unique, à protophloème central, à éléments périphériques disposés en séries rayonnantes, donnant l'impression d'une zone cambiale ; cet alignement est déterminé par des conditions mécaniques : il n'y a ni bois, ni liber secondaires.

4. Chaque ensemble anastomotique, à l'exception du groupe $n-1$, comprend une masse libérienne et une masse ligneuse; la masse ligneuse représente la totalité du bois d'une trace foliaire, individualisé dans toutes ses parties, avec ses 5 îlots de trachéides scalariformes. La masse libérienne est constituée par les masses réparatrices droite et

---

(1) B. Renault, *Sur un nouveau genre de tige fossile.* (*Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle d'Autun*, 1900, pages 405 à 424, planches VI à X.)

(2) Ces caractéristiques sont tirées des préparations 1 à 10 de la boîte 193 de la collection B. Renault, en particulier de la préparation 1 ; cette coupe du stipe a été collée sur le slide par sa face supérieure et doit être être retournée pour l'examen.

gauche, R_d^x et R_g^x, du liber de la trace foliaire. Ce n'est qu'à un niveau plus élevé, là où elle quitte l'anneau libéro-ligneux, que le liber de la trace s'individualise définitivement. Il y a 21 cordons libériens réparateurs à parcours sinusoïdal, savoir : 8 anastomoses de 2 cordons et 5 cordons simples.

5. — Il n'y a qu'une seule masse réparatrice ligneuse ; elle est isolée à l'intérieur de l'anneau libéro-ligneux ; elle est désignée par la lettre *a* sur la figure 1, planche VII, de Renault ; elle détache suivant le rayon une masse ligneuse plus grosse que la portion restante : c'est le bois de la trace foliaire $n - 1$; ce bois, déjà individualisé, viendra se placer devant le groupe anastomotique $n - 1$, reproduisant ainsi la structure des 7 autres groupes. La portion restante, comprise entre les lettres *b* et *c* sur la figure 1, planche VIII, de Renault, est une masse de bois pleine, à éléments scalariformes courts, à l'état d'apolaire, qui donnera successivement les bois des traces foliaires n, $n + 1$, etc. Nous avons là un *cordon ligneux réparateur unique à parcours héliçoïdal*, qui tous les 137° 8′ 34″ émet le bois d'une nouvelle trace foliaire. C'est encore, si l'on veut, un sympode formé par le prolongement et la fusion des bois de toutes les traces foliaires. Avant de donner le bois de $n - 1$, ce sympode avait donné le bois de $n - 2$, désigné par la lettre *a* sur la figure 1, planche VII, de Renault, celui de $n - 3$, etc.

6. — Il n'y a pas de gaine casparyenne caractérisée autour de l'ensemble de l'anneau libéro-ligneux ou de ses parties constituantes.

7. — Le tissu central, qui remplit l'espace vide entre le sympode ligneux réparateur et l'anneau libéro-ligneux, est presque entièrement détruit. Il est différencié en cellules vasiformes au contact de l'anneau et des masses ligneuses intérieures.

8. — L'anneau libéro-ligneux est revêtu extérieurement par une gaine mécanique épaisse, qui forme le véritable tissu de soutien du stipe. Ses éléments sont disposés radialement dans sa partie périphérique, où ils forment un liège interne diffus. La gaine mécanique se prolonge autour des traces foliaires et les accompagne dans leur traversée des tissus corticaux. Ces traces foliaires dessinent 8 hélices secondaires senestres, dont le quatrième et parfois aussi le troisième terme font saillie à la surface de la gaine, donnant à celle-ci un contour étoilé.

9. — La surface même du stipe n'est pas conservée ; on trouve seulement quelques lambeaux de liège au fond des dépressions où viennent aboutir les traces foliaires. La *totalité* du tissu fondamental compris entre la gaine mécanique et le liège superficiel est un *tissu aérifère étoilé*, indiquant une plante très aquatique.

10. — Aucune plante actuelle n'offre une organisation semblable. C'est celle des Fougères qui s'en écarte le moins, justifiant par élimination le rapprochement proposé par B. Renault. Cet exemple montre une indépendance relative du bois et du liber, qui n'est atteinte nulle part ailleurs.

HYDROLOGIE. — *Sur la rapidité de l'érosion torrentielle.* Note de M. **E.-A. Martel**, présentée par M. Albert Gaudry.

J'ai noté dernièrement (*Comptes rendus*, 5 mars 1906) que le grand cañon du Verdon paraît être très jeune et que son approfondissement se poursuit encore rapidement.

Depuis longtemps, une autre localité m'avait frappé quant aux changements manifestes qui s'y sont produits au cours de quelques années seulement ; c'est la perte et la rivière souterraine de Bramabiau (Gard) que j'ai décrites ici même (*Comptes rendus* 4 décembre 1888). Depuis 1884, je m'y suis rendu dix fois et, dès 1897, avec mon collaborateur M. F. Mazauric, j'avais remarqué des altérations fort nettes en divers points, principalement à la sortie de la caverne, par où réapparaît le cours d'eau.

Ma dernière visite (28 mai 1906) m'a montré que, depuis 1900, en six années, il est encore survenu des modifications vraiment profondes.

A la partie supérieure, l'issue du tunnel de la Baume (depuis longtemps abandonné par le torrent) a continué de se démolir si activement, par suite de l'infiltration des eaux fluviales, qu'on ne peut plus approcher du bord du précipice sur lequel il débouchait.

A la sortie de Bramabiau, un éboulement a emporté le sentier qui accédait à la grande diaclase par où la rivière reçoit le jour ; dans cette diaclase, les crues souterraines ont dégradé les strates formant corniches naturelles d'accès (sur 200^{m} de profondeur), où l'on avait posé en 1899 des mains-courantes et garde-fous en fer, qui n'existent déjà plus ; enfin la grande cascade, par où le Bramabiau effectue son septième et dernier bond souterrain n'est plus reconnaissable, si l'on compare les photographies de 1884 et même de 1899 avec celles de 1906. Il y a vingt-deux ans, cette chute s'épanchait en arc de cercle par-dessus une saillie du rocher formant tablette convexe ; maintenant, *et à volume égal d'eau*, elle est logée tout entière dans une rigole en gouttière, profondément excavée sur la rive droite de la saillie, tablette dont tout le surplus est à sec. *La cascade large tend à se transformer en rapide étroit.*

Tout ceci n'a rien de particulier en ce qui touche les effets bien connus de l'usure des roches par érosion mécanique : mais le point de vue nouveau peut-être, c'est que la friabilité et la fissuration extrême des calcaires bruns de l'infra-lias à Bramabiau permet à ces effets de se produire avec une

rapidité très grande et *qui n'est pas plus exceptionnelle* que celle des deux classiques exemples du Simeto (Sicile) et du Niagara. Il importe en effet de la mettre en parallèle avec ce qu'on a observé, en ces dernières années, aux endroits suivants :

1° Marmites de la Maigrange à Fribourg (Suisse) creusées en 25 ans (1872-1897) dans la mollasse (*J. Brunhes*).

2° Cañon de 98^{m} de long sur $1^{m},37$ à $3^{m},7$ de profondeur, creusé en *36 heures* par un orage et une crue (14-15 avril 1900) dans les marnes et la dolomie de la rivière Schlocke à Schmarden, près Riga (*B. Dosz*).

3° Enlèvement d'un énorme rocher au pont naturel de Ponadieu (Alpes-Maritimes) par l'orage du 16 octobre 1886 (*A. Guébhard*).

4° Perte de plus en plus sensible du Danube à Immendingen (*Quenstedt*, *Endriss*, *Penck*).

5° Approfondissement de *cent mètres, exécuté de 1850 à 1890*, par le torrent de Rovana (Tessin) au pied de la terrasse de Campo (*prof. Heim*).

6° Élargissement des fissures amont du gouffre de Gaping-Ghyll (Yorkshire) qui, de 1895 à 1903, a mis presqu'à sec (par érosion régressive) le puits principal de l'abîme où s'engloutit le ruisseau de Fell-Beck (*Cuttriss*).

7° Déblaiements réalisés, par les crues de 1903, dans les couloirs souterrains de l'abîme d'Eastwater Swallet, près Wells, Somerset (*M. Balch*), etc.

Il serait facile de multiplier ces exemples. Ceux-ci suffisent pour imposer la conclusion suivante.

S'il est des cas et des roches dures et homogènes, où les effets de l'érosion demeurent pratiquement non enregistrables par les mesures de temps *humaines*, il y a par contre nombre de sites, où la fissilité et l'inconsistance de la pierre permettraient de constater matériellement ces effets au cours même de quelques années.

Par conséquent, et comme on le fait depuis longtemps pour la recherche des crues et décrues des glaciers, il importerait d'établir, par des moyens faciles à organiser, et là où les conditions lithologiques et hydrauliques s'y prêteraient le mieux, des stations d'observations photographiques et autres, sinon permanentes, du moins périodiques pour les altérations érosives des cours d'eau. Il est superflu d'insister sur les précieuses indications que de pareilles constatations fourniraient pour la meilleure utilisation des torrents, des rivières torrentielles et de la fameuse *houille blanche*, ainsi que pour la sauvegarde de certains travaux publics ;

en mainte circonstance notamment, on pourrait ainsi prévoir, éviter, corriger les conséquences de changements de biefs, déplacements de cours, obstructions de lits, destructions d'accès, transformations de débits, disparitions de barrages naturels, etc. Bref ce serait un appoint de plus, et précisément dans les points particulièrement préjudiciables par la rapidité de leurs altérations, pour le plus complet asservissement économique de l'*eau*, cette rebelle et toute-puissante force, contre laquelle la lutte industrielle et hygiénique doit se poursuivre de plus en plus opiniâtrément.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la polarisation du ciel pendant les éclipses du soleil.* Note de M. **N. Piltschikoff**, présentée par M. Mascart.

J'ai trouvé que pendant la phase totale de l'éclipse du 30 août 1905 la polarisation du ciel à Philippeville (Algérie), mesurée à 90° du soleil dans le plan vertical qui passe par le soleil était nulle [1].

Ce phénomène, qui parut au premier abord inexplicable, est très simple. L'étude expérimentale des milieux troublés m'a donné des résultats en parfait accord avec la théorie que je vais exposer.

Le photopolarimètre placé dans l'ombre de la Lune reçoit deux espèces de faisceaux lumineux :

1° *Le faisceau d'illumination transversale*, provenant de l'éclairement du cône d'ombre par la couronne. Ce faisceau est certainement polarisé ;

2° *Le faisceau de diffusion*, qui provient de l'atmosphère éclairée, en dehors de l'ombre, dans la direction du polarimètre.

Ce faisceau est sensiblement neutre.

Mais on sait que l'intensité lumineuse de la couronne est de même ordre que celle de la Lune ; le premier faisceau est donc très faible.

D'autre part, l'éclairement par la lumière du ciel peut aller jusqu'à 10 p. 100 environ de l'éclairement direct du Soleil ; le deuxième faisceau est donc beaucoup plus intense.

La polarisation du premier faisceau est ainsi noyée dans une lumière neutre et l'indication du polarimètre doit être approximativement nulle.

---

(1) *Comptes rendus*, 4 septembre 1905.

A 4^h 1/2 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Curie :

En première ligne . . . . M. **Gernez.**

En seconde ligne, par ordre alphabétique. . MM. **Bouty.** **Pellat.**

En troisième ligne, par ordre alphabétique. MM. **André Broca.** **Perot.** **Villard.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 6 heures.

M. B.

ERRATA

(Séance du 5 juin 1906.)

Note de M. *Em. Vigouroux* : Action du chlorure de silicium sur le nickel.

Page 1271, ligne 2, *au lieu de* Si^4Cl *lisez* $SiCl^4$.
— 35, — influence — indifférence.